

CENTRE DES CLASSES PRÉPARATOIRES



SOLUTIONS AQUEUSES

SAID EL FILALI

Première partie

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

CHAPITRE 1

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

1.1 Description d'un système fermé en transformation chimique

1.1.1 États de la matière . Notion de transformation

- On rappelle que les trois états de la matière sont : solide, liquide et gaz.
- On appelle phase un état d'un corps à une température et pression données.
- On appelle transformation une évolution d'un système physicochimique d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

On distingue trois types de transformation :

- Transformation chimique : C'est une transformation au cours de laquelle il y a cassure de certaines liaisons et formation d'autres liaisons .

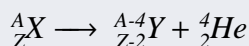
EXEMPLE



Oxydation du methane

- Transformation nucléaire : C'est une transformation dans le noyau de l'atome.

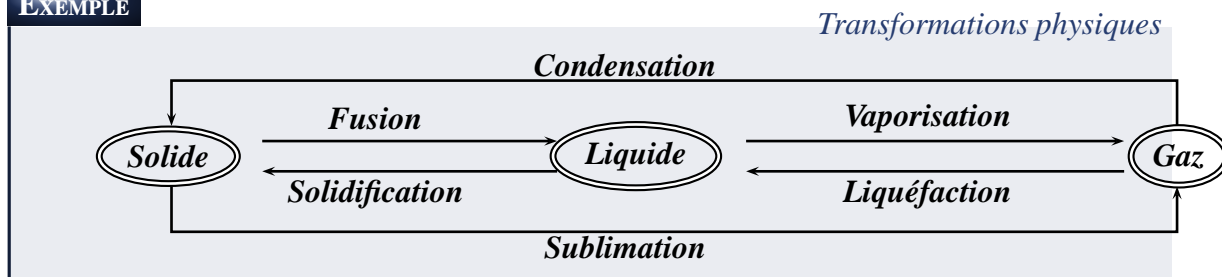
EXEMPLE



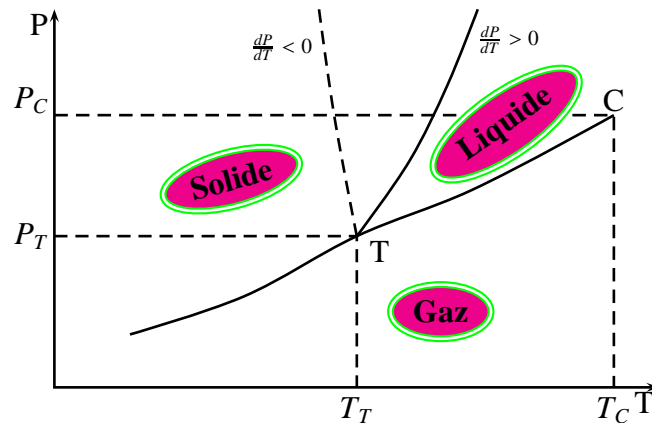
Radioactivité α

- Transformation physique : C'est une transformation sans cassure de liaison entre les différents constituants du système physicochimique.

EXEMPLE



Dans le diagramme (P,T) on a :



- T : point triple : coexistence des trois phases.
- C : Point critique, Au de là de T_c on ne peut pas distinguer les phases liquide et vapeur ; on parle de l'état fluide.

EXEMPLE

Pour l'eau :

$$T \left| \begin{array}{l} T_T = 273,16 \text{ K} \\ P_T = 613 \text{ Pa} \end{array} \right. \quad C \left| \begin{array}{l} T_C = 647,3 \text{ K} \\ P_C = 22,1 \cdot 10^6 \text{ Pa} \end{array} \right.$$

Pour tout changement d'état en diagramme (P,T) on a $\frac{dP}{dT} > 0$ sauf pour l'eau, germanium, silicium, bismuth et l'antimoine où pour l'équilibre (S-L) on a $\frac{dP}{dT} < 0$ (Voir courbe précédente)

1.1.2 Grandeurs extensives et intensives

1.1.2.1 Définitions

Un système est dit :

- ♦ **Isolé** : s'il n'échange avec le milieu extérieur ni énergie ni matière.
- ♦ **Fermé** : s'il ne peut échanger avec le milieu extérieur que de l'énergie.
- ♦ **Ouvert** : s'il échange de la matière avec le milieu extérieur.
- ♦ **Homogène** : si toutes les variables thermodynamiques varient de manière continues (eau + sel avant la saturation).
- ♦ **Hétérogène** : certains paramètres varient de manière discontinus (exemple : eau + glace : variation de la masse volumique ρ).
- ♦ **Isotrope** : aucunes propriétés physiques ne dépendent de la direction (localement le système présente une symétrie sphérique).
- ♦ **Simple** : ne possède pas de propriétés magnétiques et diélectrique.

1.1.2.2 Grandeurs extensives

DÉFINITION

Une variable est dite extensive s'elle peut être définie pour le système entier ou une partie *Variable extensive* et qui dépend des dimensions du système, elles sont en général additives.

EXEMPLE

Variable intensive
 masse, volume, charge, le courant électrique, nombre de particule, longueur, surface,
 l'énergie, \vec{P} , $\vec{\sigma}_o$, ...

1.1.2.3 Grandeurs intensives**DÉFINITION**

Variable intensive
 Une variable intensive est définie en chaque point du système (dédite d'une valeur moyenne) et elles ne sont pas additives.

EXEMPLE

Variable intensive
 T, P, σ , ρ , l'indice de réfraction, concentration, pH, ...

1.1.2.4 Grandeurs intensives de composition d'une phase

Soit un système chimique (Σ) contenant les espèces A_i dont le nombre de moles est n_i .
 On définit :

- Concentration molaire de l'espèce A_i par :

$$C(A_i) = [A_i] = \frac{n(A_i)}{V} = \frac{n_i}{V}$$

Avec V le volume du système Σ . La concentration molaire est exprimée en mole/L

- Fraction molaire par :

$$x_i = x(A_i) = \frac{n(A_i)}{n_T} = \frac{n_i}{n_T}$$

Avec $n_T = \sum_i n_i$ le nombre de mole total du système Σ .

N.B : x_i sans unité

- Pression partielle du gaz A_i

Pour un mélange de gaz parfait, formé des gaz A_i :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

▷ T : la température absolue du système exprimé en kelvin (K)

▷ R : la constante des gaz parfaits exprimé dans le système internationale par :

$$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

REMARQUES

♦ Comme $n_T = \sum_i n_i$ alors $P = P_T = \sum_i P_i$

♦ De même

$$P_i = x_i P_T$$

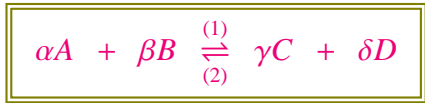
C'est la loi de Dalton

Valable pour le gaz parfaits

Loi de Dalton

1.1.3 Transformation d'un système chimique

On modélise la transformation chimique entre les constituants A et B par une réaction chimique au cours de laquelle ils se forment les constituants C et D ; qu'on représente mathématiquement par :



Avec :

- ◆ A et B les réactifs.
- ◆ C et D les produits.
- ◆ α, β, γ et δ les coefficients stœchiométriques.
- ◆ (1) le sens direct et (2) le sens indirect.

Parfois on utilise l'écriture conventionnelle suivante :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

Avec la convention :

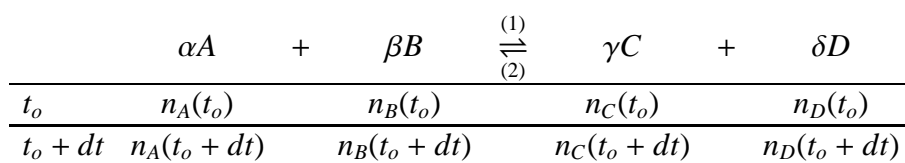
- ▶ ν_i positif pour A_i produit.
- ▶ ν_i négatif pour A_i réactif.

1.2 Quotient de la réaction Q_R . Constante d'équilibre K

1.2.1 L'avancement de la réaction ξ

Soit la réaction : $\alpha A + \beta B \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \gamma C + \delta D$ (R)

Lorsque le système évolue pendant le temps dt , la quantité de matière varie.
prenons l'exemple suivant :



- Si $n_{réactif}(t_o) < n_{réactif}(t_o + dt) \iff n_{produit}(t_o) > n_{produit}(t_o + dt) \implies$ sens indirect c'est à dire sens (2).
- Si $n_{réactif}(t_o) > n_{réactif}(t_o + dt) \iff n_{produit}(t_o) < n_{produit}(t_o + dt) \implies$ sens direct c'est à dire sens (1).
- On pose :

$$dn(X) = n_X(t_o + dt) - n_X(t_o)$$

la variation élémentaire de la quantité de matière de l'élément X , qui peut être positive ou négative.

- On appelle l'avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction la quantité

$$d\xi = \frac{1}{\nu} dn(X) \quad (\text{en mol})$$

avec $\nu > 0$ pour les produits et $\nu < 0$ pour les réactifs.

Donc pour la réaction (R) on a :

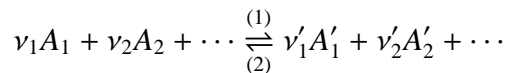
$$-\frac{dn(A)}{\alpha} = -\frac{dn(B)}{\beta} = \frac{dn(C)}{\gamma} = \frac{dn(D)}{\delta} = d\xi$$

$(\alpha, \beta, \gamma, \delta) \in \mathbb{R}_+^{*4}$.

Cette quantité est indépendante des constituants A_i ; elle caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié.

1.2.2 Le quotient de la réaction Q_r

Soit la réaction chimique :



On appelle le quotient de la réaction avec **toutes les espèces sont en solution diluée** la grandeur sans dimension Q_r définie par :

$$Q_r = \frac{\left(\frac{[A'_1]}{C_o}\right)^{\nu'_1} \left(\frac{[A'_2]}{C_o}\right)^{\nu'_2} \dots}{\left(\frac{[A_1]}{C_o}\right)^{\nu_1} \left(\frac{[A_2]}{C_o}\right)^{\nu_2} \dots} = \frac{\prod_{i=1}^N \left(\frac{[A'_i]}{C_o}\right)^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^N \left(\frac{[A_i]}{C_o}\right)^{\nu_i}} = Q_r(T, t)$$

Avec : $C_o = 1$ mole/L la concentration standard.

On tire que le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension qui dépend des concentrations de toutes les espèces en solution ainsi la température.

REMARQUE

Pour ne pas alourdir l'expression du quotient de la réaction, on remplace la concentration standard par sa valeur sans oublier que le quotient de la réaction est une grandeur sans dimension.

1.2.3 La constante d'équilibre K

Lorsque le système évolue alors les concentrations varient jusqu'à l'avancement de la réaction atteint sa valeur limite ξ_∞ et les concentrations restent constantes : on dit que le système est dans un état d'équilibre.

On pose :

$$Q_r(T, t \rightarrow +\infty) = Q_{eq}(T) = \frac{\prod_{i=1}^N [A'_i]_{eq}^{\nu'_i}}{\prod_{i=1}^N [A_i]_{eq}^{\nu_i}} = \mathbf{K}(T)$$

C'est la loi d'action de masse dite aussi loi de Gulderberg et Waage .

$\mathbf{K}(T)$: est une grandeur sans unité qui ne dépend que de la température , appelée constante d'équilibre.

On définit le \mathbf{pK} par

$$\mathbf{pK} = -\log \mathbf{K} \iff \mathbf{K} = 10^{-\mathbf{pK}}$$

Si \mathbf{K} est grand alors \mathbf{pK} est petit et vice versa

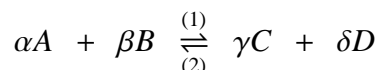
1.2.4 Critère de l'évolution

Soit une réaction chimique dont le quotient de la réaction est Q_r et de constante d'équilibre K :

- ▶ Si $Q_r = K$: le système n'évolue pas, il est dans son état d'équilibre.
- ▶ Si $Q_r > K$: le système évolue dans le sens indirect c'est à dire sens (2).
- ▶ Si $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct c'est à dire sens (1).

1.2.5 Quelques propriétés utiles de la constante d'équilibre K

• Soit la réaction chimique :



◆

$$K_{\text{direct}} = \frac{1}{K_{\text{indirect}}}$$

◆ Si on multiplie cette équation par un réel p alors : $K_p = (K)^p$

• Soient deux réactions chimiques R_1 et R_2 chacune est caractérisée par sa constante d'équilibre K_1 et K_2 alors :

◆ $K(R_1 + R_2) = K_1 \times K_2$ et ◆ $K(R_1 - R_2) = \frac{K_1}{K_2}$

• Soit ξ l'avancement d'une réaction chimique :

◆ Si $\xi \rightarrow \xi_{\text{max}}$ alors la réaction est dite totale ou quantitative.

◆ Si $\xi \rightarrow \xi_{\text{min}} = 0$ alors le système n'évolue pas : il est dans un état d'équilibre.

Autrement dit : soit la réaction chimique :

	A	+	B	$\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}$	C	+	D
$n(t=0)$	100		100		0		0
$n(t \rightarrow \infty)$	a		a		$100 - a$		$100 - a$

▶ **Critère 100%** : Une réaction est quantitative si 100% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=0$).

$$K_{100} \rightarrow +\infty$$

▶ **Critère 99%** : Une réaction est quantitative si 99% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=1$).

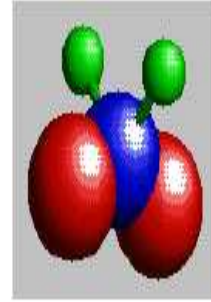
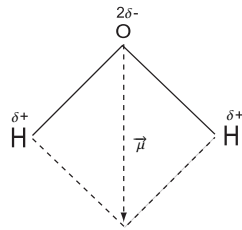
$$K_{99} = \frac{99 \times 99}{1 \times 1} \approx 10^4$$

▶ **Critère 90%** : Une réaction est quantitative si 90% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=10$).

$$K_{90} = \frac{90 \times 90}{10 \times 10} \approx 100$$

▶ **Critère 97%** : Une réaction est quantitative si 97% des réactifs vont réagir (c'est à dire $a=3$).

$$K_{97} = \frac{97 \times 97}{3 \times 3} \approx 10^3$$

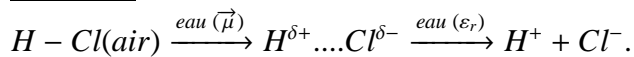


1.3 Propriétés de l'eau

${}_8\text{O} : \text{K}(2)\text{L}(6)$

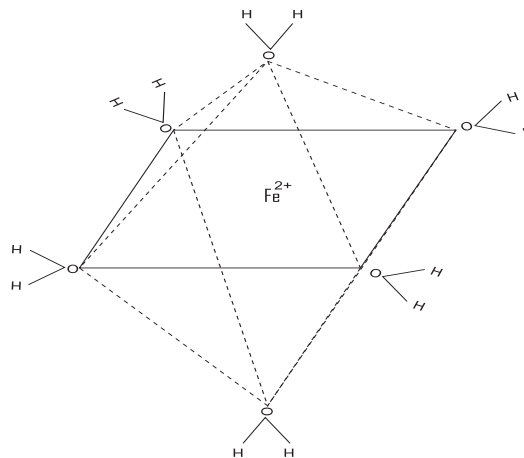
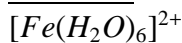
- $\widehat{\text{HOH}} = 104.5^\circ$, $\text{O} - \text{H} = 0.96 \text{ \AA}$
- $\mu = 1.86 \text{ D}$ avec $1 \text{ D} = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ Cm}$
- ▶ moment dipolaire est non nul : L'eau est une molécule polaire.
- ▶ La valeur du moment dipolaire est importante donc son pouvoir ionisant important.
- $\epsilon_r \simeq 80 \implies F_{\text{eau}} = \frac{F_{\text{air}}}{80}$: pouvoir dissociant important

EXEMPLE :



- Grâce à son moment dipolaire $\vec{\mu}$, l'eau solvate les particules chargées (cations et anions)

EXEMPLE : solvation de l'ion ferreux Fe^{2+} par les les molécules d'eaux



- $\text{AB} \xrightarrow{\text{eau}} \text{A}_{\text{aq}}^+ + \text{B}_{\text{aq}}^-$

AB : électrolyte ou soluté

H_2O : solvant

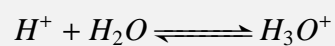
- Solution aqueuse : le solvant est l'eau .
- Lorsque on met une soluté dans l'eau ces constituants (molécule ou ions) diffuse afin d'homogénéiser la solution : on dit que l'eau à un caractère dispersant.

Conclusion:

Grâce à son moment dipolaire $\vec{\mu}$ et sa constante diélectrique ϵ_r élevés, l'eau est un solvant dispersant, ionisant, dissociant et hydratant.

REMARQUE

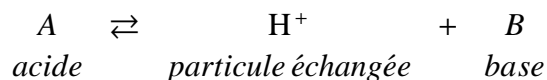
Pour le proton H^+ en solution aqueuse est toujours entouré par une molécule d'eau (hydraté) selon la réaction :



1.4 RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

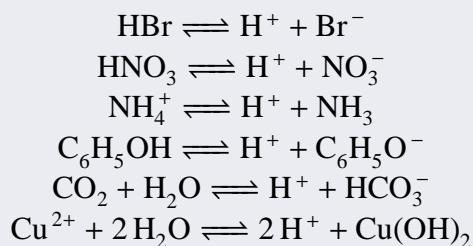
1.4.1 Définitions

► un acide de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton H^+ ou de provoquer la libération d'un proton du solvant .



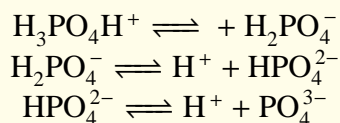
A et B forment un couple acide base qu'on note A/B

EXEMPLES

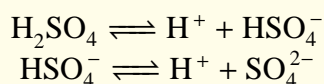


Remarque

♦ L'acide phosphorique est un triacide (polyacide).

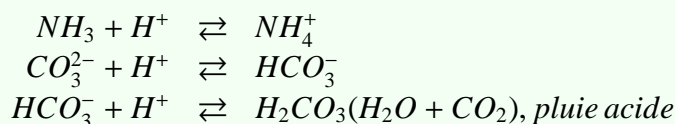


♦ l'acide sulfurique H_2SO_4 est diacide.



► une base de Bronsted est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton.

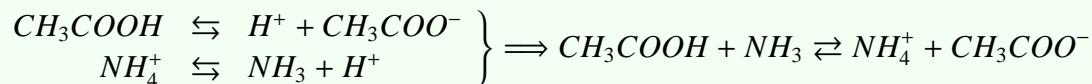
Exemple



- $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} jouent le rôle d'un acide et d'une base : **ampholyte ou amphotère**
- CO_3^{2-} est une dibase.

Conclusion:

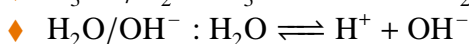
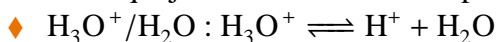
Toute réaction acido-basique résulte de l'échange de la particule H^+ entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.

Exemple

D'une façon générale l'équation d'une réaction acidobasique s'écrit :



► L'eau qui joue le rôle du solvant présente deux couples acide-base :



On conclut que l'eau est un amphotère (ou ampholyte)

► **pH d'une solution :**

On définit le pH d'une solution diluée par :

$$pH = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_o}$$

avec $C_o = 1 \text{ mol L}^{-1}$; Qu'on peut écrire :

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log h$$

avec $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Remarque

- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol L^{-1} .
- H_3O^+ représente H^+ solvaté en effet



- Le **pH** de l'eau pure à 25°C est égal à 7. donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$
- Le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ne dépend que de la température
- $pK_e = -\log K_e = pH + pOH (= 14 \text{ à } 25^\circ\text{C})$ avec $pOH = -\log[\text{OH}^-]$

$$pH + pOH = pK_e$$

)=

1.4.2 Constante d'acidité K_A

Soit la réaction acide-base : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_A$$

les concentrations en mol L⁻¹ et le solvant est l'eau.

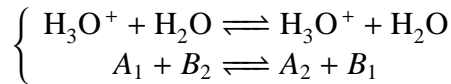
K_A constante d'acidité fonction uniquement de la température.

On définit le pK_A d'un couple A/B comme :

$$pK_A = -\log K_A \implies K_A = 10^{-pK_A}$$

Exemple: l'eau est un amphotère

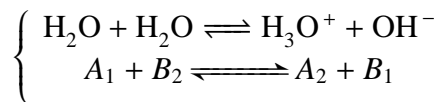
► (H₃O⁺/H₂O) :



$$K_A(H_3O^+/H_2O) = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \implies$$

$$pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$$

► (H₂O/OH⁻) :



$$K_A(H_2O/OH^-) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \implies$$

$$pK_A(H_2O/OH^-) = 14$$

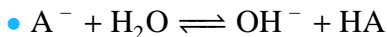
Remarque

Pour les acides plus forts que H^+ ($[HA] \rightsquigarrow 0$, $pK_A < 0$) et les bases plus fortes que OH^- ($[A^-] \rightsquigarrow 0$, $pK_A > 14$), on ne peut pas déterminer leur pK_A dans l'eau, on dit qu'ils sont **nivelés par l'eau**, il faut utiliser un solvant autre que l'eau.

Seules les couples ayant un $pK_A \in [0, 14]$ peuvent être étudiés dans l'eau.

Valeurs des pK_A des couples acide-bases à 25°C			
NOM DE L'ACIDE	Formule de l'acide	Formule de la base	pK_A
Ion hydronium	H_3O^+	H_2O	0
Eau	H_2O	OH^-	14
Nitrique	HNO_3	NO_3^-	-1
Sulfurique	H_2SO_4	HSO_4^-	-3
Chlorhydrique	HCl	Cl^-	-3
Perchlorique	$HClO$	ClO^-	-7
Ion ammonium	NH_4^+	NH_3	9.2
Ion anilium	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	4.6
Benzoïque	$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_5CO_2^-$	4.7
Borique	HBO_2 ou H_3BO_3	HBO_2^- ou $H_2BO_3^-$	9.2
Butanoïque	$C_3H_7CO_2H$	$C_3H_7CO_2^-$	4.8
Carbonique	H_2CO_3	HCO_3^-	6.4
Ion hydrogénécarbonate	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.3
Cyanhydrique	HCN	CN^-	9.2
Cyanique	$HCNO$	CNO^-	3.5
Dichloroéthanique	$CHCl_2CO_2H$	$CHCl_2CO_2^-$	1.3
Ethanoïque	CH_3COOH	CH_3COO^-	4.8
Fluorhydrique	HF	F^-	3.2
Ion hydrogénéosulfate	HSO_4^-	SO_4^{2-}	2
Hypobromeux	$HBrO$	BrO^-	8.6
Hypochloreux	$HClO$	ClO^-	7.5
Hypoiodieux	HIO	IO^-	10.6
Iodique	HIO_3	IO_3^-	0.8
Méthanoïque	HCO_2H	HCO_2^-	3.8
Monochloroéthanique	CH_2ClCO_2H	$CH_2ClCO_2^-$	2.9
Nitreux	HNO_2	NO_2^-	3.2
Orthophosphorique	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2.1
Ion dihydrogénophosphate	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	7.2
Ion hydrogénéphosphate	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	12.1
Oxalique	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	1.25
Ion hydrogénéoxalate	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	4.3
Phénol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	9.9
Ion pyridium	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	5.2
Sulfhydrique	H_2S	HS^-	7
Ion hydrogénéosulfure	HS^-	S^{2-}	12.9
sulfureux	H_2SO_3	HSO_3^-	1.8
Ion hydrogénéosulfite	HSO_3^-	SO_3^{2-}	7.2
Trichloroéthanique	CCl_2COOH	CCl_2CO^{2-}	1.7
E.D.T.A	H_4Y	H_3Y^-	2
	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	2.7
	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	6.2
	HY^{3-}	Y^{4-}	10.3

fin du tableau



On définit la constante de basicité comme :

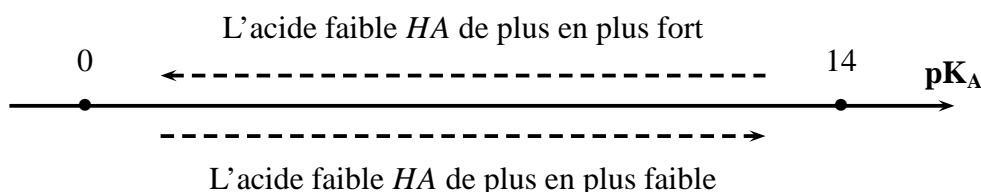
$$K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \implies pK_B = -\log K_B$$

On a : $K_A K_B = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_e$

D'où

$$pK_A + pK_B = pK_e (= 14 \text{ à } 25^\circ C)$$

- Plus un acide est fort plus son pK_A est petit, de même plus une base est forte plus son pK_A est grand.



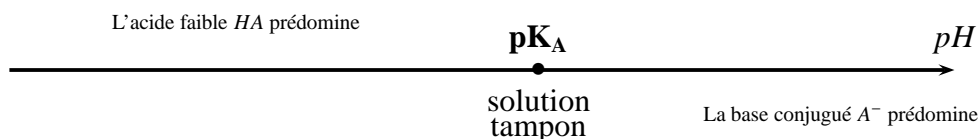
1.4.3 Domaine de prédominance

Soit le couple HA/A^- :

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \implies \log K_A = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

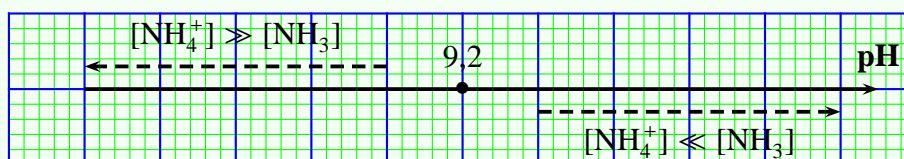
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

- ★ si $[A^-] = [HA] \implies pH = pK_A$.
- ★ si $[A^-] > [HA]$ (la base prédomine) $\implies pH > pK_A$.
- ★ si $[A^-] < [HA]$ (l'acide prédomine) $\implies pH < pK_A$.



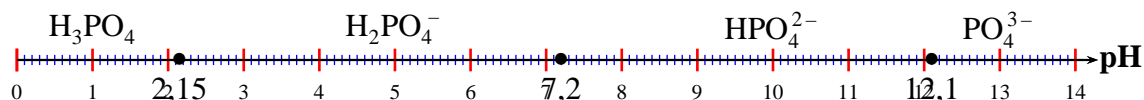
Exemple

le couple $:NH_4^+/NH_3$ on a : $pK_A = 9.2 \implies pK_B = 14 - 9.2 = 4.8$

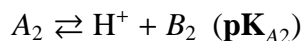
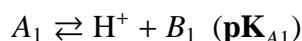


ACTIVITÉ

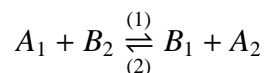
(T-D)

Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

1.4.4 Aspect quantitatif d'une réaction acido-basique A/B

Soient deux couples acide-bases $A_1/B_1(pK_{A1})$ et $A_2/B_2(pK_{A2})$ 

Donc :



Appliquons la relation Gulderberg et Waage :

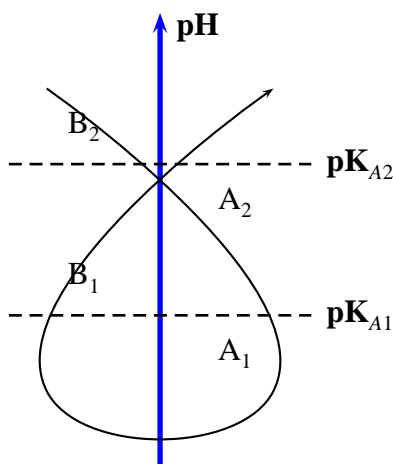
$$K = \frac{[B_1][A_2]}{[B_2][A_1]}$$

$$K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^{pK_A(\text{Base}) - pK_A(\text{acide})}$$

Conséquences

- ★ Si $pK_{A2} > pK_{A1} \Rightarrow K > 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens (1).
- ★ Si $pK_{A2} < pK_{A1} \Rightarrow K < 1 \Rightarrow$ la réaction est favorisé dans le sens (2).

On retrouve la règle de gamma



A_1 et B_2 ne peuvent pas coexister tous les deux par contre A_2 et B_1 peuvent coexister, donc le sens (1).

Remarque

Si on a une réaction entre plusieurs couples A/B alors la réaction favorisée est celle entre l'acide le plus fort (pK_A le plus petit) et la base la plus forte (pK_A le plus grand).

Exemple

(énoncé voir TD)

On considère les couples suivants :

HA/A^-	HNO_2/NO_2^-	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	NH_4^+/NH_3	CH_3COOH/CH_3COO^-
pK_A	3.3	4.5	9.2	4.75

1- Tracer le diagramme de prédominance des huit espèces chimiques.

2- Écrire les équations bilans et en déduire les constantes d'équilibre K des réactions entre les espèces :

a- CH_3COOH et $C_6H_5NH_2$.

b- NH_4^+ et NO_2^-

c- NH_4^+ et $C_6H_5NH_2$

1.4.5 Réaction prépondérante

1.4.5.1 Approximation à 10%

- ▶ On dit que l'espèce A prédomine B si $[A] > [B]$.
- ▶ On dit que l'espèce B est négligeable devant A si $[A] > 10[B]$

Question : Quelle est l'erreur commise sur le **pH** si on néglige la concentration des ions H_3O^+ à 10% ?

Réponse :

On pose $h = [H_3O^+] = c + \frac{c}{10} = c + \varepsilon$; par dérivation $dh = \varepsilon$

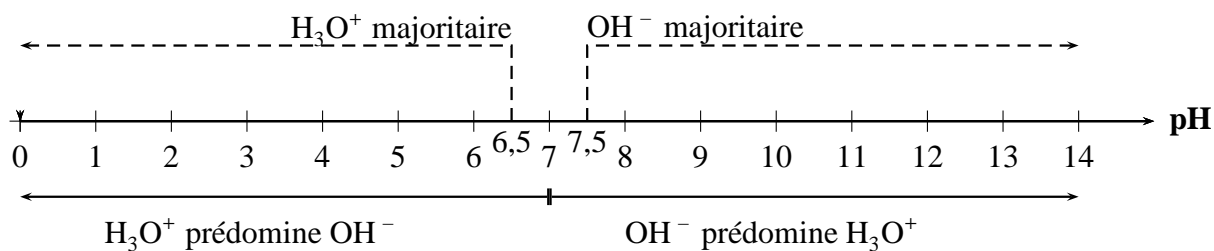
L'erreur commise sur le **pH** est :

$d \text{pH} = d(-\log h) = -\frac{1}{2.3} d \ln h \Rightarrow d \text{pH} = -\frac{1}{2.3} \times \frac{\varepsilon}{c} = -\frac{1}{23} \approx -0,04$ unité de **pH** : erreur est totalement négligeable devant celle théorique introduite par l'approximation activité = concentration ainsi devant celle du au **pH**-mètre.

1.4.5.2 Applications

1.4.5.2.1 Diagramme de prédominance des ions de l'eau

- ▶ Solution neutre : $[H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow \text{pH} = 7$
- ▶ Solution basique : $[H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow \text{pH} > 7$
- ▶ Solution acide : $[H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow \text{pH} < 7$
- ▶ Solution fortement acide $[H_3O^+] > 10[OH^-] \Rightarrow \text{pH} < 6,5$
en effet : $[H_3O^+] > 10[OH^-] \Rightarrow [H_3O^+]^2 > 10 K_e$ d'où le résultat.
- ▶ Solution fortement basique $[OH^-] > 10[H_3O^+] \Rightarrow \text{pH} > 7,5$



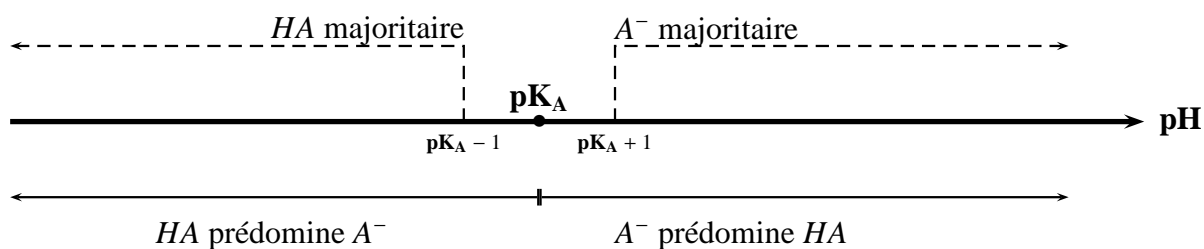
1.4.5.2.2 Diagramme de prédominance d'un monoacide faible

On a pour un monoacide HA de constante pK_A :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Donc :

- ▶ Solution tampon : $[\text{HA}] = [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$
- ▶ HA majoritaire : $[\text{HA}] > 10[\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} < \text{pK}_A - 1$
- ▶ HA minoritaire : $[\text{A}^-] > 10[\text{HA}] \Rightarrow \text{pH} > \text{pK}_A + 1$

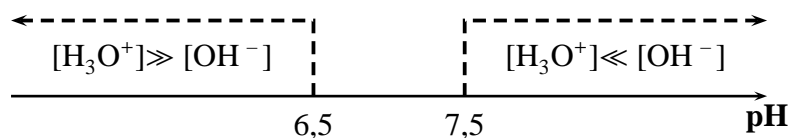


1.4.5.3 Espèces prépondérantes :

Puisque dans une solutions on a des espèces majoritaires et minoritaires(A est négligeable devant B si $[B] \gg [A]$); et puisque les mesures sont toujours accompagnées des incertitudes (appareillages, utilisateurs,.....),donc un certain nombres d'approximations est utiles.

Dans un milieu réactionnel ,seules les entités majoritaires peuvent déterminer l'état du système , par contre les modifications des entités minoritaires sont sans effet sur l'état du système , d'où les approximations :

- ★ Si le milieu est :
 - ◆ Fortement acide ($\text{pH} \leq \text{pK}_A - 1$) $\Rightarrow [\text{HA}] \gg [\text{A}^-]$.
 - ◆ Fortement basique ($\text{pH} \geq \text{pK}_A + 1$) $\Rightarrow [\text{HA}] \ll [\text{A}^-]$.
- ★ Pour les ions de l'eau à 25°C :



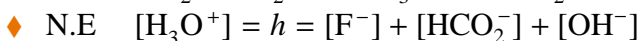
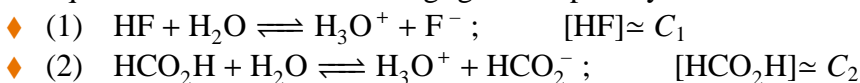
- ★ Seules les processus qui vont modifier la composition des entités majoritaires sont prises en compte (R.P)

1.4.5.4 Recherche d'un critère :

Soit le mélange suivant :

$$\begin{cases} \text{HF}, C_1 = 10^{-1} \text{M}, pK_{A1} = 3,2 \\ \text{HCO}_2\text{H}, C_2 = 5 \cdot 10^{-1} \text{M}, pK_{A2} = 3,8 \end{cases}$$

Puisque le milieu est acide on néglige l'autoprotolyse de l'eau :



puisque le milieu est acide alors $[\text{OH}^-]$ est négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et par conséquent

$$\blacklozenge \mathbf{K}_1 = \frac{h \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}; \quad \mathbf{K}_2 = \frac{h \cdot [\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}]}$$

On tire que :

$$\mathbf{K}_1 C_1 + \mathbf{K}_2 C_2 = h([\text{F}^-] + [\text{HCO}_2^-]) = h^2$$

$$h = \sqrt{\mathbf{K}_1 C_1 + \mathbf{K}_2 C_2}$$

A.N :

$$h = \sqrt{10^{-3,2} \times 0,1 + 10^{-3,8} \times 0,5} \implies \text{pH} = 1,92$$

Conclusion:

- ★ On a $\mathbf{K}_1 C_1 \approx \mathbf{K}_2 C_2$: les réactions (1) et (2) sont toutes les deux prépondérantes.
- ★ Si $\mathbf{K}_1 C_1 \gg \mathbf{K}_2 C_2 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\mathbf{K}_1 C_1}$: la réaction (1) est prépondérante.
- ★ Si $\mathbf{K}_1 C_1 \ll \mathbf{K}_2 C_2 \implies [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\mathbf{K}_2 C_2}$: la réaction (2) est prépondérante.

D'où le critère :

L'acide le plus prépondérant est celui qui a $\mathbf{K}_A C_A$ le plus grand (ou $p(\mathbf{K}_A C_A)$ le plus faible.)
de même : **La base la plus prépondérante est celle qui a $\mathbf{K}_B C_B$ le plus grand c'est à dire $\mathbf{K}_A C_A$ le plus petit (ou $p(\mathbf{K}_B C_B)$ le plus faible c'est à dire $p(\mathbf{K}_A C_A)$ le plus grand).**

Remarque

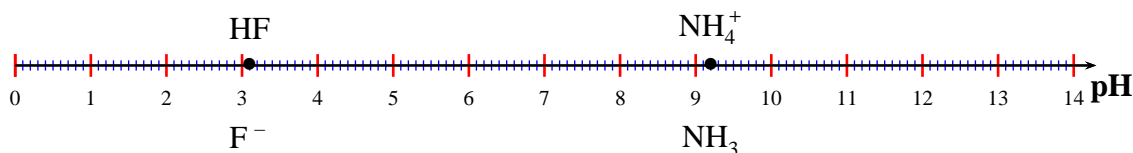
Si on a la même concentration le critère devient pour les acides K_A le plus grand (pK_A le plus faible) de même pour les bases K_A le plus petit (pK_A le plus grand).

Autrement dit :

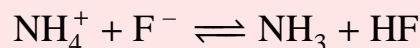
la réaction prépondérante est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte si leurs concentrations sont de mêmes ordre de grandeurs.

1.4.5.5 Exemples :

Mélange-1-



La réaction prépondérante est :



avec une constante d'équilibre : $\mathbf{K} = 10^{3,1-9,3} = 10^{-6,2}$

On retient donc que l'expression de la constante d'équilibre s'écrit d'une façon générale :

$$\mathbf{K} = 10^{\text{pK}_A(\text{base}) - \text{pK}_A(\text{acide})}$$

Déduisons la valeur du **pH** du mélange.

	NH_4^+	+	F^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	HF
$t = 0$	0,1M		0,2M		0		0
t_∞	0,1-x		0,2-x		x		x

$$\mathbf{K} = \frac{x^2}{(0,1-x)(0,2-x)} \Rightarrow \mathbf{K} \approx \frac{x^2}{0,02} = 10^{-6,2}$$

donc : $x = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 6,35$ ou $\text{pH} = 6,25$ (suivant le couple utilisé).

Mélange-2-

-Acides $\left\{ \begin{array}{l} \text{HF} : C_1 = 0,01M; \mathbf{K}_{A1} = 10^{3,1} \Rightarrow \text{pK}_{A1} = 3,1; \mathbf{K}_{A1}C_1 = 10^{-5,1} \\ \text{HBO}_2 : C_2 = 0,02M; \mathbf{K}_{A2} = 10^{9,2} \Rightarrow \text{pK}_{A2} = 9,2; \mathbf{K}_{A2}C_2 = 2 \cdot 10^{-11,2} \end{array} \right.$

- Bases : $\text{S}^{2-} : C_B = 10^{-2}M, \mathbf{K}_A = 10^{-12,9} \Rightarrow \text{pK}_A = 12,9$

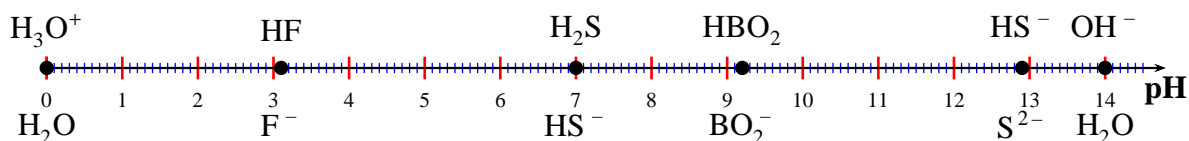
Donc la réaction prépondérante est :



avec une constante d'équilibre : $\mathbf{K} = 10^{9,8}$ (réaction totale)

RP	HF	+	S^{2-}	\rightleftharpoons	F^-	+	HS^-
$t = 0$	0,01		0,01		0		0
t_∞	ε		ε		0,01		0,01

Donc un nouveau état d'équilibre avec F^- (0,01) et HS^- (0,01) et HBO_2 (0,02)



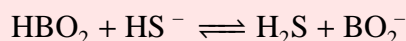
Les acides :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HS}^- : C = 0,01M \Rightarrow \mathbf{K}_A C_A = 10^{-14,9} \\ \text{HBO}_2 : C = 0,02M \Rightarrow \mathbf{K}_A C_A = 2 \cdot 10^{-11,2} \\ \text{H}_2\text{O} : C = 55,5M \Rightarrow \mathbf{K}_A C_A = 55,5 \cdot 10^{-14} \end{array} \right.$$

Les bases :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HS}^- : C = 0,01M \Rightarrow \mathbf{K}_B C_B = 10^{-9} \\ \text{F}^- : C = 0,01M \Rightarrow \mathbf{K}_B C_B = 2 \cdot 10^{-12,9} \\ \text{H}_2\text{O} : C = 55,5M \Rightarrow \mathbf{K}_B C_B = 55,5 \cdot 10^{-14} \end{array} \right.$$

Donc la RP est :



avec une constante d'équilibre $\mathbf{K} = 10^{-2,2}$ Déduisons la valeur du **pH** du mélange.

	HBO_2	+	HS^-	\rightleftharpoons	H_2S	+	BO_2^-
$t = 0$	0,02M		0,01M		0		0
t_∞	0,02-x		0,01-x		x		x

$$\mathbf{K} = \frac{x^2}{(0,02-x)(0,01-x)} \Rightarrow \mathbf{K} \simeq \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-4}} = 10^{-2,2}$$

donc : $x = 11,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ on constate que l'approximation n'est pas justifiée ; il faut résoudre l'équation du second degré :

La solution avec Maple donne :

$$x = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \mathbf{pH} = 7,94$$

1.4.6 Calcul de pH

1.4.6.1 Solution d'un monoacide fort

Exemple:

- L'acide chlorhydrique HCl.
- L'acide nitrique HNO_3 .
- L'acide sulfurique H_2SO_4 . (première acidité)
- L'acide perchlorique HClO.

Soit un monoacide **fort** HA ($\mathbf{pK}_A \leq 0$) de concentration C_A .

Dans ce cas on a deux couples acide-base : (HA/A^-) et $(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$

$$\begin{cases} \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- & \mathbf{K}_A = 1 \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- & \mathbf{K}_e = 10^{-14} \end{cases}$$

Donc la seule réaction prépondérante est



Donc : $[\text{HA}]_i = C_A = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

$$\mathbf{pH} = -\log C_A$$

Remarque

Soit HA un acide fort de concentration $C_A = 10^{-7,5} \text{ mol L}^{-1}$.

Si on applique la formule $\mathbf{pH} = -\log C_A$ donne un **pH** du domaine basique alors dans ce cas il ne faut pas négliger les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau ; et la neutralité électrique donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \Rightarrow h = \frac{\mathbf{K}_e}{h} + C_A$$

Pour déterminer le **pH** il faut résoudre l'équation

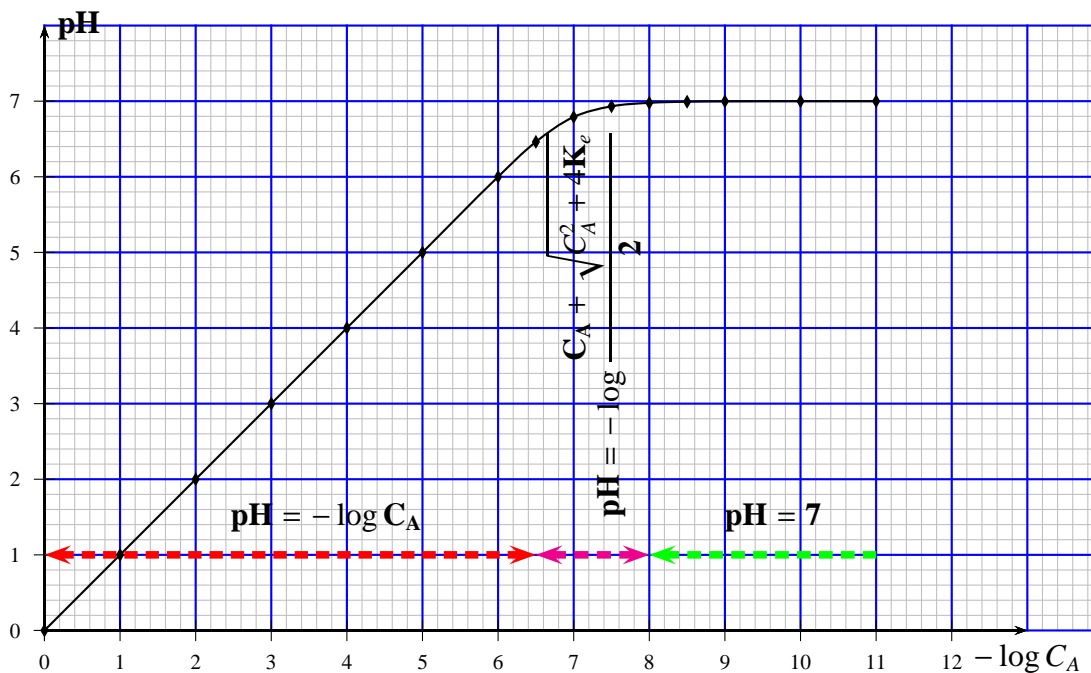
$$h^2 - hC_A - K_e = 0 \implies h = \frac{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e}}{2}$$

Et par suite la valeur du **pH** est

$$\text{pH} = -\log \frac{C_A + \sqrt{C_A^2 + 4K_e}}{2}$$

En remplaçant C_A par son expression on trouve

$-\log C_A$	6,5	7	7,5	8	8,5	9
pH	6,462	6,791	6,932	6,978	6,993	6,998



Conclusion:

Pour **pH** > 6,5 on ne peut pas négliger les ions $[H^+]$ provenant de l'eau devant $[H^+]$ provenant de l'acide et vice versa :

$$\text{pH} > 6,5 \implies [H^+]_{\text{acide}} \ll [H^+]_{\text{eau}}$$

$$\text{pH} < 6,5 \implies [H^+]_{\text{acide}} \gg [H^+]_{\text{eau}}$$

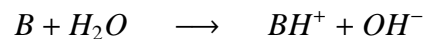
1.4.6.2 Solution d'un monobase forte

EXEMPLES

- L'hydroxyde de sodium NaOH .
- L'hydroxyde de potassium KOH .
- L'ion amidure NH_2^- .
- Ion carbonate CO_3^{2-}

Soit

B une monobase **forte** :



Les couples A/B en solution sont $(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$ (la monobase B est nivelée par l'eau) et $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ couple de l'eau

$$\begin{cases} \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- & \mathbf{K} = 1 \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- & \mathbf{K}_e = 10^{-14} \end{cases}$$

Donc la seule réaction prépondérante est



Donc : $[B]_i = C_B = [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$

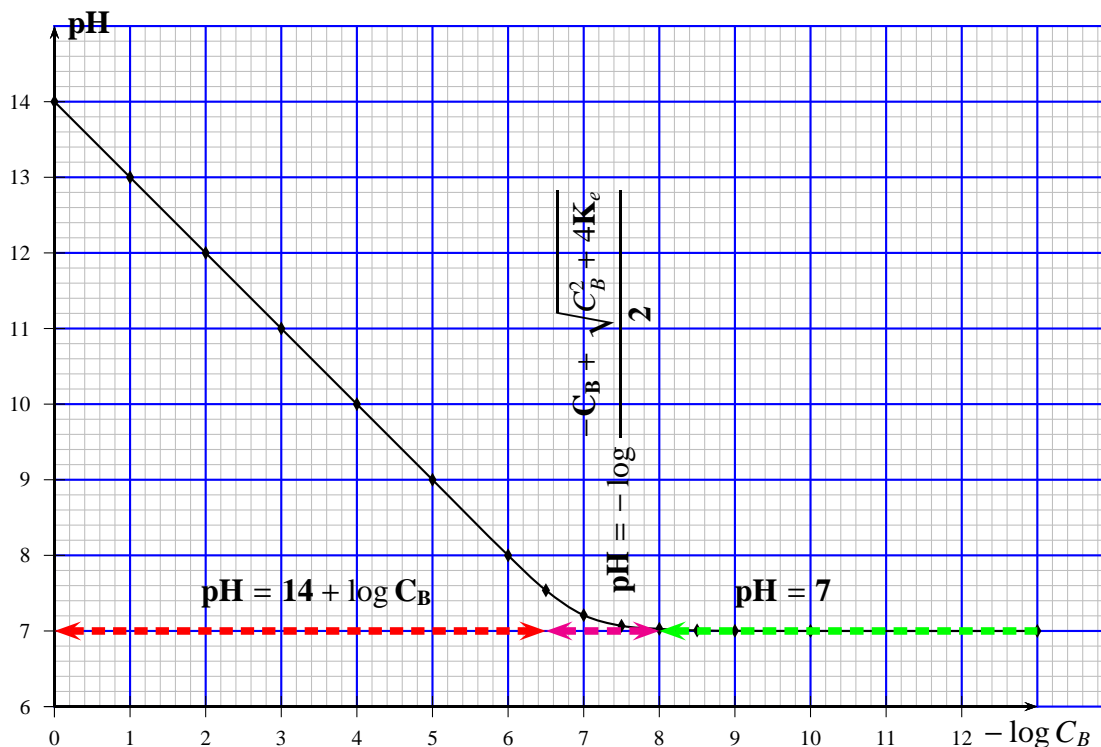
Par conséquent :

$$\mathbf{pH} = 14 + \log C_B$$

Remarque

Compléter le tableau suivant :

$-\log C_B$	2	5	6,5	7	7,5	8	8,5	9
pH	12	9	7,538	7,209	7,068	7,028	7,007	7,002



' :

Si la concentration de la base forte $[B] = C_B < 10^{-6.5} \text{ mol L}^{-1}$ alors on ne peut pas négliger les ions OH^- provenant de l'eau ; et la neutralité électrique donne : $[\text{H}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

$$h + C_B = \omega \Rightarrow h = \frac{-C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_e}}{2}$$

et par conséquent

$$\text{pH} = -\log \frac{-C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_e}}{2}$$

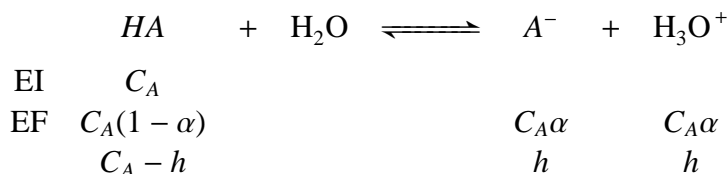
1.4.6.3 Solution d'un monoacide faible

Soit HA un monoacide faible de concentration C_A en solution aqueuse de coefficient de dissociation α .

On rappelle que le coefficient de dissociation α est défini par :

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_o} = \frac{\text{Quantité de matière dissociée}}{\text{Quantité de matière initiale}}$$

on néglige l'autoprotolyse de l'eau pour la suite.



► **L'acide est très faiblement dissocié** $\alpha < 0,1 \implies h \ll C$

$$K_A = \frac{h[A^-]}{[HA]} \implies h = \sqrt{K_A C_A}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_A)$$

Remarque

Cette relation est valable si $[HA] > 10[A^-]$ c'est à dire $\text{pH} \leq \text{p}K_A - 1$ d'où

$$\frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_A) \leq \text{p}K_A - 1 \implies \text{p}K_A + \log C_A \geq 2$$

► **L'acide est fortement dissocié** : $\alpha > 0,9 \implies h \rightarrow C_A$

Dans ce cas l'acide faible se comporte comme un acide fort

$$h \rightarrow C_A \implies \text{pH} = -\log C_A$$

Remarque

Cette relation est valable si $[HA] \leq [A^-]/10$ c'est à dire

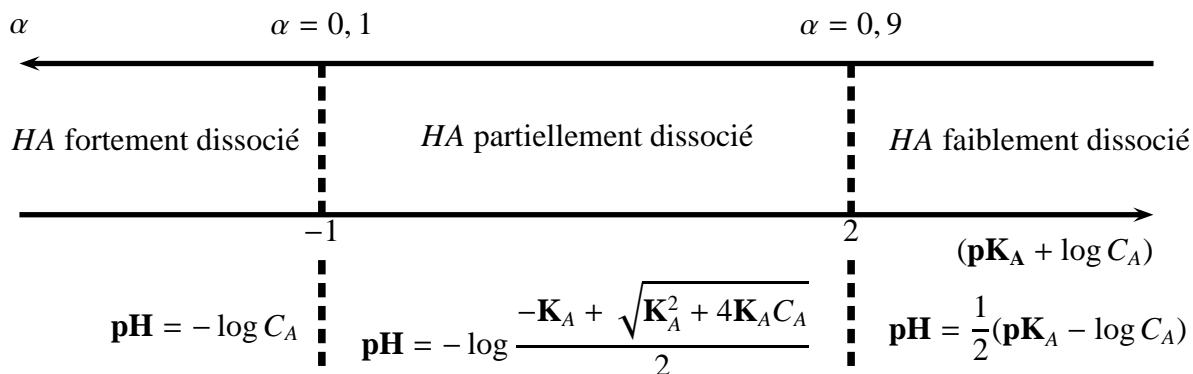
$$\text{pH} \geq \text{p}K_A + 1 \implies \text{p}K_A + \log C_A \leq -1$$

► **L'acide est partiellement dissocié** : $0,1 < \alpha < 0,9$ Dans ce cas il faut résoudre l'équation du second degré :

$$K_A = \frac{h^2}{C_A - h} \implies h^2 + K_A h - K_A C_A = 0$$

La solution de cette équation est :

$$h = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_A}}{2} \implies \text{pH} = -\log \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4K_A C_A}}{2}$$



ACTIVITÉ

(Exercice 8 TD 1)

1. HNO_3 est un acide fort donc :

$$\text{pH} = -\log C_A \implies C_A = 10^{-\text{pH}} \text{ A.N} : C_A = 5.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

2. Lors de la dilution on a conservation de la quantité de matière

$$C_{A_i} V_A = C_{A_f} (V_A + V_e) \implies V_e = 160 \text{ ml}$$

3. Puisque HCl et HNO_3 sont deux acides forts alors

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} + C_{\text{HNO}_3} V_{\text{HNO}_3}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{HNO}_3}}$$

Et par conséquent $\text{pH} = 0,95$.4. L'acide propanoïque $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ est un acide faible puisque

$$\text{pH}(2,7) \neq -\log C_A(0,48)$$

Sachant que :

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = 10^{-\text{pH}} = 1,9.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = C_A - [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] \implies [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] = 0,32 \text{ mol L}^{-1}$
- Calcul de α

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{C_A} \implies \alpha = 5,7.10^{-3}$$

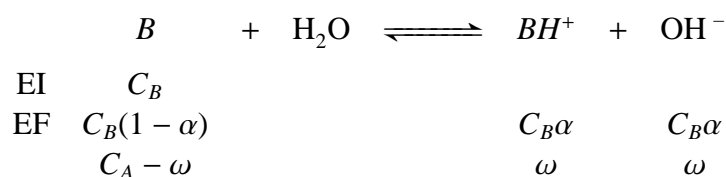
- $\alpha < 0,1 \implies \text{pK}_A + \log C_A = 4,43 > 2$ donc $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \log C_A) = 2,69$

$$\text{Vérification : } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} \xrightarrow{\text{A.N}} \text{pH} = 2,7$$

1.4.6.4 Solution d'une monobase faible

Exemple

- L'ammoniac NH_3
- ion éthanoate CH_3COO^-
- ion propanoate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$
- ion BO_2^-
- L'éthaneamine $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- Phosphate de sodium Na_3PO_4

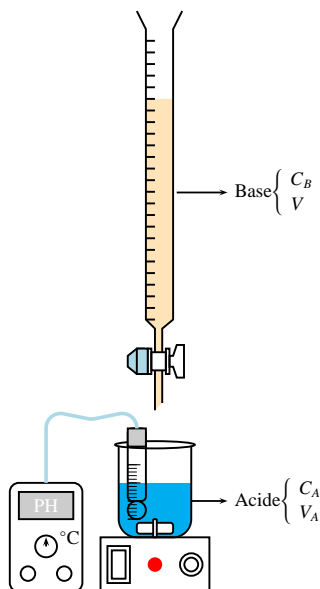
On néglige l'autoprotolyse de l'eau pour la suite c'est à dire on suppose que le $\text{pH} > 7,5$.Avec α le coefficient de dissociation de la base► La base est très faiblement dissociée $\alpha < 0,1 \implies \omega \ll C$

1.4.7 L'étude théorique des réactions acido-basiques

1.4.7.1 Généralités

Une réaction est dite réaction de dosage s'elle est :

- ▶ Totale $K > 10^4$.
- ▶ Rapide.

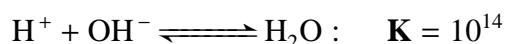


1.4.7.2 Acide fort/ base forte

1.4.7.2.1 L'étude théorique

soit la réaction entre HCl ($C_A = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $V_A = 10 \text{ mL}$) et la soude NaOH ($C_B = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$; $V_B = 10 \text{ mL}$)

La réaction du dosage est :



Donc la réaction est totale ; et par conséquent :

	H^+	+	OH^-	\rightleftharpoons	H_2O
$V=0$	$C_A V_A$		ε		/
$V < V_e$	$C_A V_A - C_B V$		ε		/
$V = V_e$	ε		ε		/
$V > V_e$	ε		$C_B V - C_A V_A$		/

À l'équivalence on a

$$n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) \Rightarrow C_A V_A = C_B V_e$$

On pose pour la suite

$$x = \frac{V}{V_e}$$

► $V = 0 \implies x = 0$

$$x = 0 \implies \text{pH} = -\log C_A = 1$$

► $0 < V < V_e \implies 0 < x < 1$ avant l'équivalence :

$$[H^+] = C_B \frac{1-x}{x + \frac{V_A}{V_e}} \implies \text{pH} = -\log C_B \frac{1-x}{x + \frac{V_A}{V_e}}$$

► $V = V_e \implies x = 1$ à l'équivalence :

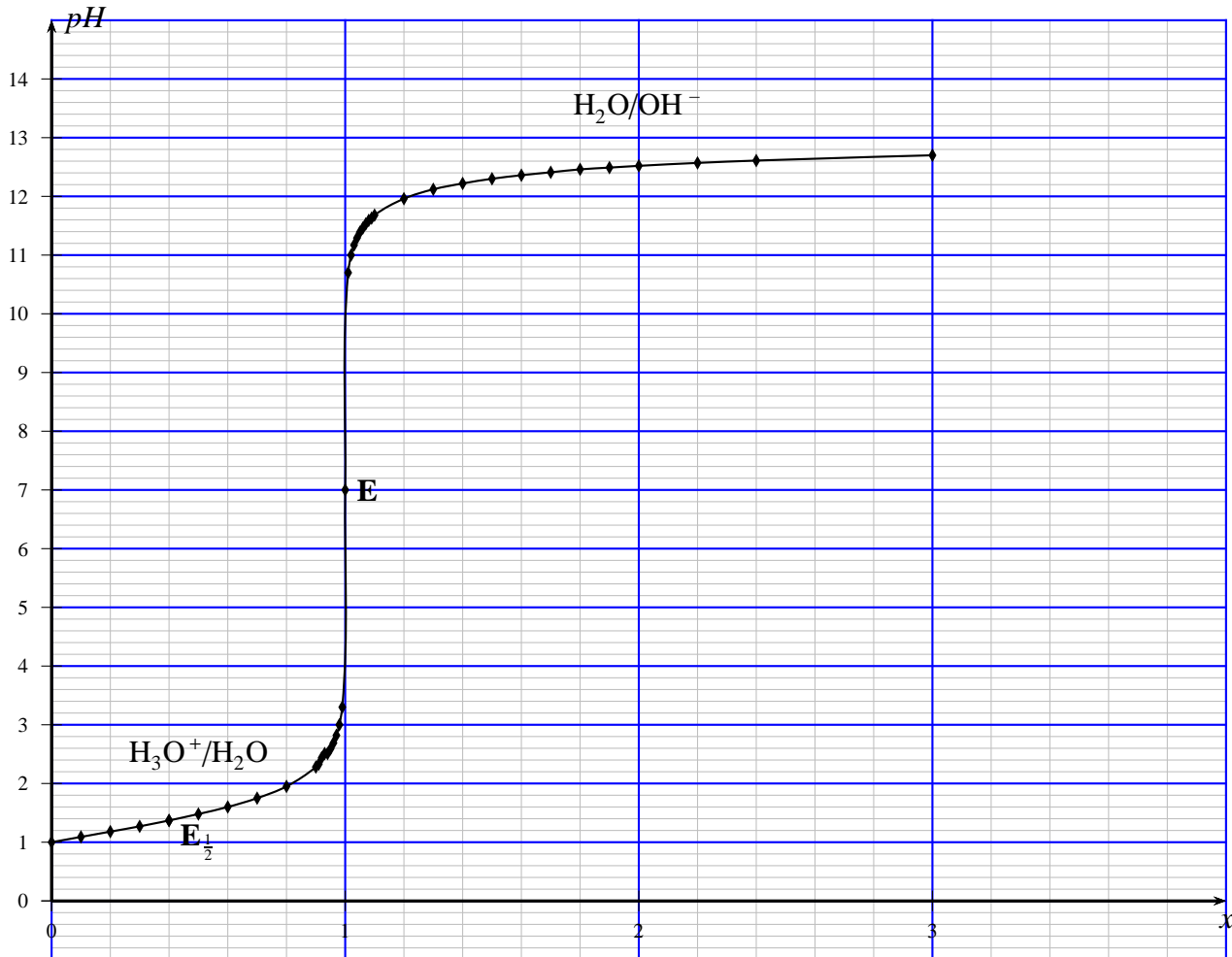
$$[H^+] = [OH^-] \implies \text{pH} = 7$$

► $V > V_e \implies x > 1$ après l'équivalence :

$$[OH^-] = C_B \frac{x-1}{x + \frac{V_A}{V_e}} \implies \text{pH} = 14 + \log C_B \frac{x-1}{x + \frac{V_A}{V_e}}$$

On trace la courbe théorique du dosage de l'acide fort HCl par la base forte NaOH

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
pH	1	1,09	1,18	1,27	1,37	1,48	1,60	1,75	1,95
x	0,9	0,91	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98
pH	2,28	2,33	2,38	2,44	2,51	2,69	2,82	3	3,30
x	0,99	1	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07
pH	7	10,70	11	11,17	11,29	11,39	11,46	11,53	11,59
x	1,08	1,09	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
pH	11,63	11,68	11,96	12,12	12,22	12,30	12,36	12,41	12,46
x	1,8	1,9	2	2,2	2,4	3			
pH	12,49	12,59	12,55	12,57	12,61	12,70			



- Calculons la pente au voisinage du point d'équivalence E

$$\left. \frac{\Delta pH}{\Delta x} \right|_{x=1} = \frac{10,7 - 3,3}{1,01 - 0,99} = 370$$

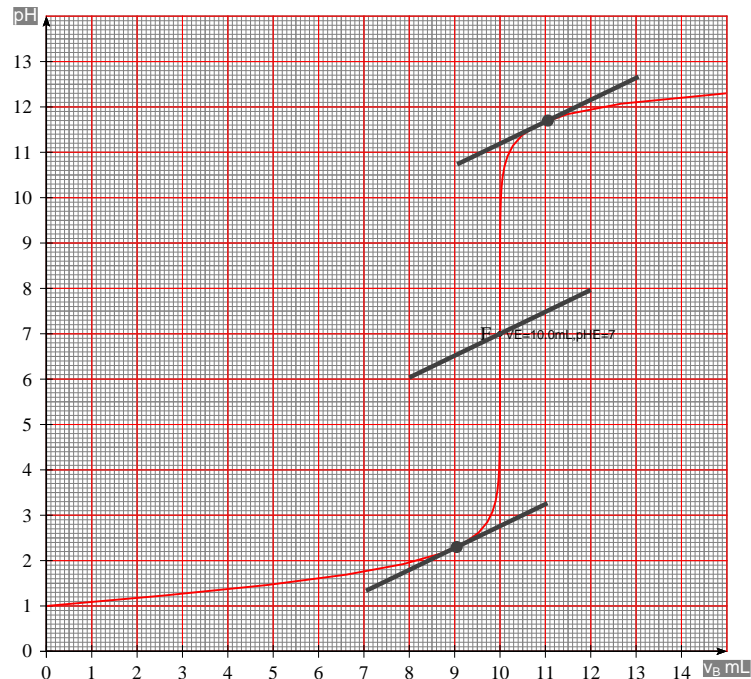
La courbe au voisinage du P.E est verticale

- Calculons la pente au voisinage du point demi équivalence $E_{\frac{1}{2}}$

$$\left. \frac{\Delta pH}{\Delta x} \right|_{x=1/2} = \frac{1,6 - 1,34}{0,6 - 0,4} = 1,3$$

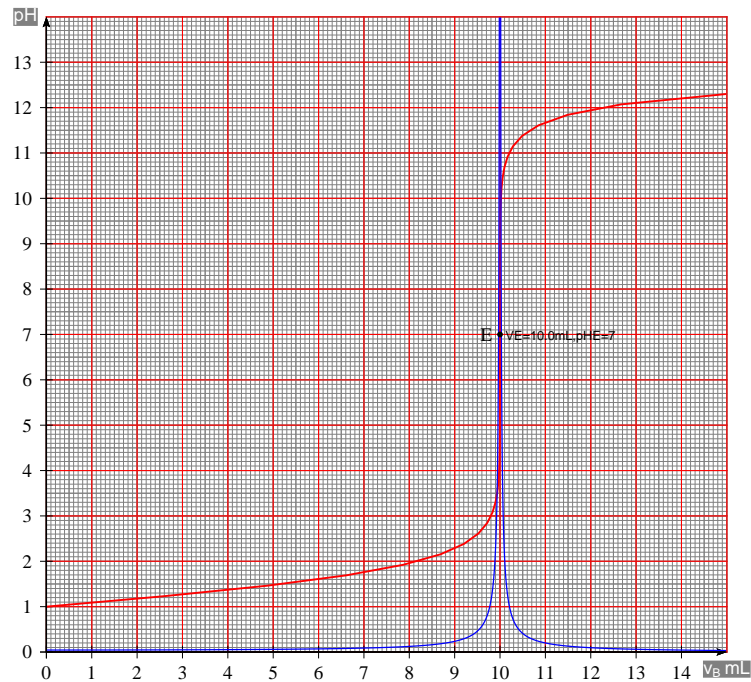
1.4.7.2.2 Détermination du point d'équivalence

1.4.7.2.2.1 Méthode des tangentes



1.4.7.2.2.2 Méthode de la dérivée

Si on dispose d'un outil informatique on trace la courbe $\frac{dpH}{dV}$.
 Cette courbe admet le point d'équivalence comme un extremum :



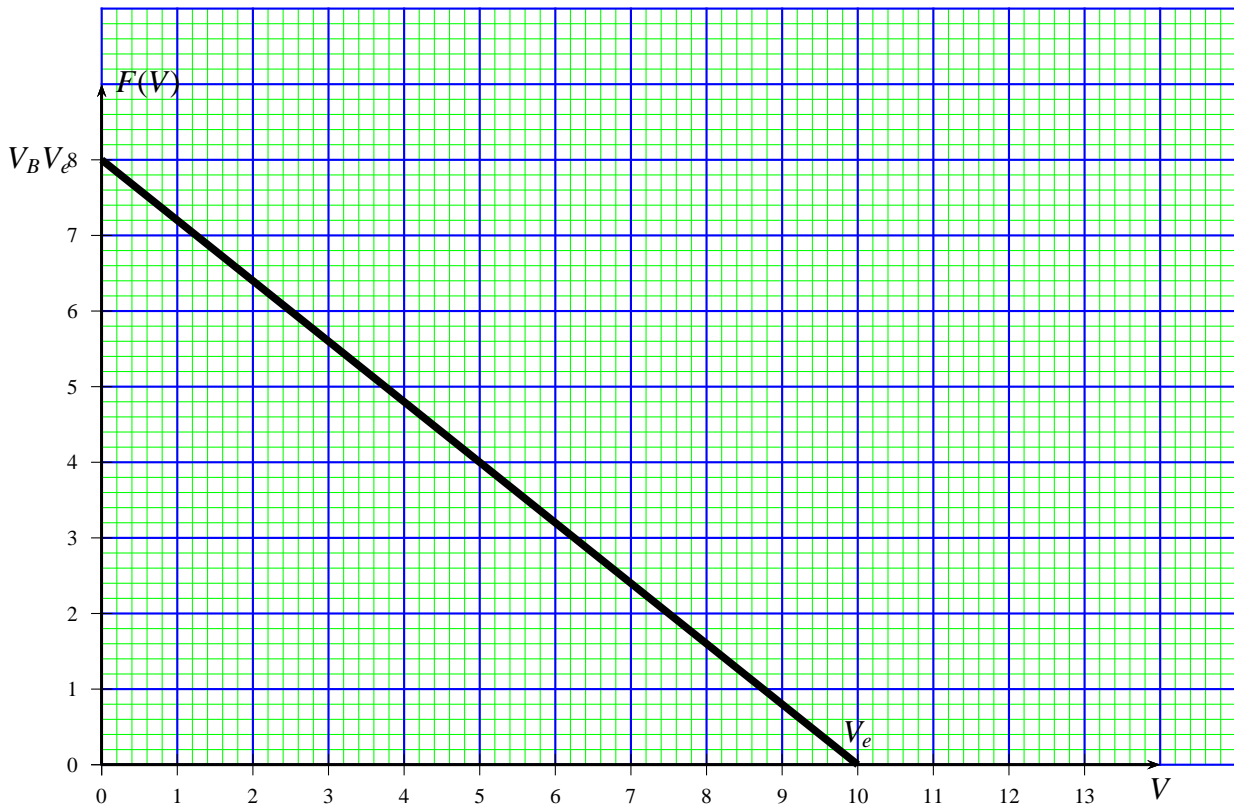
1.4.7.2.2.3 Méthode de GRAN

On s'intéresse au dosage avant l'équivalence

On

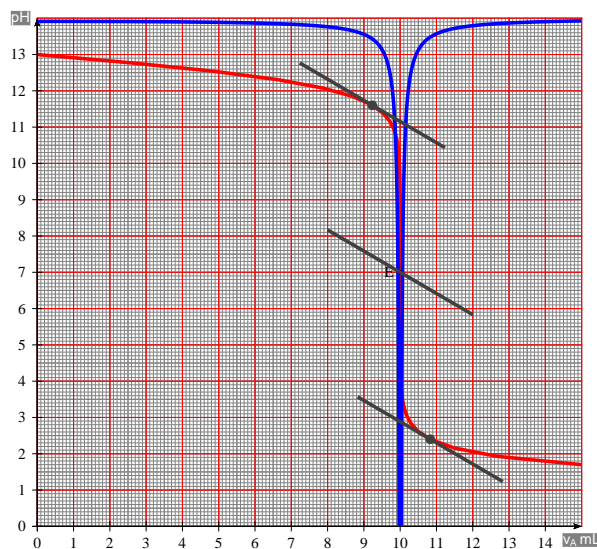
$$h = \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V} \Rightarrow 10^{-\text{pH}}(V_A + V) = F(V) = C_B(V_e - V)$$

On trace $F(V)$ en fonction de V on obtient une droite de pente $-C_B$ et qui coupe l'axe des abscisses en $V = V_e$



' :

Si on dose la base forte NaOH par l'acide fort HCl on obtient la courbe suivante :



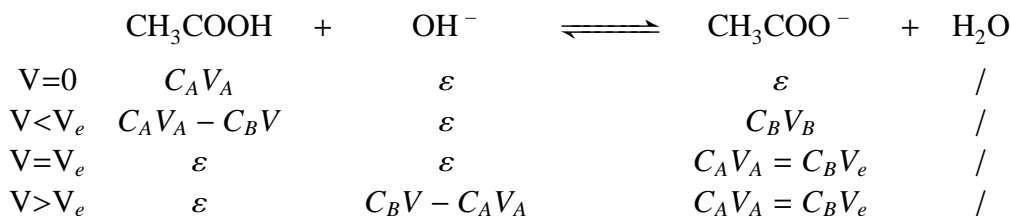
1.4.7.3 Acide faible/ base forte

On dose le volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de l'acide éthanóïque CH_3COOH (acide faible) de $\text{p}K_A = 4,8$ et de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ par la soude NaOH (base forte) de concentration C_B .

L'équation de la réaction du dosage est :



Donc la réaction est totale et si on admet qu'elle est rapide alors c'est une réaction de dosage.
Bilan de matière



À l'équivalence on a

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{OH}^-) \Rightarrow C_A V_A = C_B V_e$$

On pose pour la suite

$$x = \frac{V}{V_e}$$

► $V = 0 \Rightarrow x = 0$

Calculons $\text{p}K_A + \log C_A = 3,8 > 2$ donc l'acide est faiblement dissocié et par conséquent $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_A)$

$$x = 0 \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_A) = 2,9$$

► $0 < V < V_e \Rightarrow 0 < x < 1$ avant l'équivalence :

• $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_B V}{V_A + V}$ • $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V}$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x}{1-x} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{x}{1-x}$$

REMARQUES

1. Le domaine]0, 1[est appelé domaine d'HENDERSON.
2. Dans le domaine d'HENDERSON le **pH** ne dépend pas de la concentration de l'acide faible.
3. Pour $x = 0,5 \Rightarrow V = V_e/2$ point de demi équivalence $E_{1/2}$ on a

$$V = \frac{V_e}{2} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A$$

(Méthode pratique pour la détermination du **pK_A**)

4. Calculons $\frac{d\text{pH}}{dx}$ dans le domaine d'HENDERSON

$$\frac{d\text{pH}}{dx} = \frac{1}{2,3x(1-x)} > 0$$

C'est à dire que le **pH** est une fonction croissante dans le domaine d'HENDERSON

$$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta x} \Big|_{x=1/2} = \frac{4,98 - 4,62}{0,6 - 0,4} = 1,74$$

5. Calculons la dérivée seconde au point de demi équivalence

$$\frac{d^2\text{pH}}{dx^2} = \frac{1-2x}{2,3x^2(1-x)^2} = 0$$

par conséquent : Le $E_{1/2}$ est un centre de symétrie et un point d'inflexion (variation très lente)

6. Comparons la courbe théorique avec la tangente dans le domaine d'HENDERSON au voisinage de la demi équivalence.

On rappelle que l'équation de la tangente Δ à une fonction $f(x)$ au point $x = a$ est $y_{\Delta} = f(a) + (x - a)f'(a)$.

- ★ $\text{pH}(th) = \text{pK}_A + \log \frac{x}{1-x}$
- ★ $\text{pH}(Z.H) = \text{pK}_A + 1,74(x - 0,5)$

x	0,3	0,5	0,7
$\text{pH}(th)$	4,43	4,8	5,17
$\text{pH}(Z.H)$	4,45	4,8	5,15

- $V = V_e \implies x = 1$ à l'équivalence :

La seule espèce majoritaire est l'ion acétate CH_3COO^- de concentration $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_B V_e}{V_A + V_e}$

Calculons $\text{pK}_B + \log C_B = (14 - 4,8) + \log 0,05 = 7,9 > 2$ Donc la base est faiblement dissociée et par conséquent

$$\text{pH} = 0,5(14 + \text{pK}_B + \log C) \implies \text{pH} = \text{pH}(x = 1) = 8,75$$

REMARQUES

Le **pH** à l'équivalence lors du dosage acide faible par une base forte est basique.

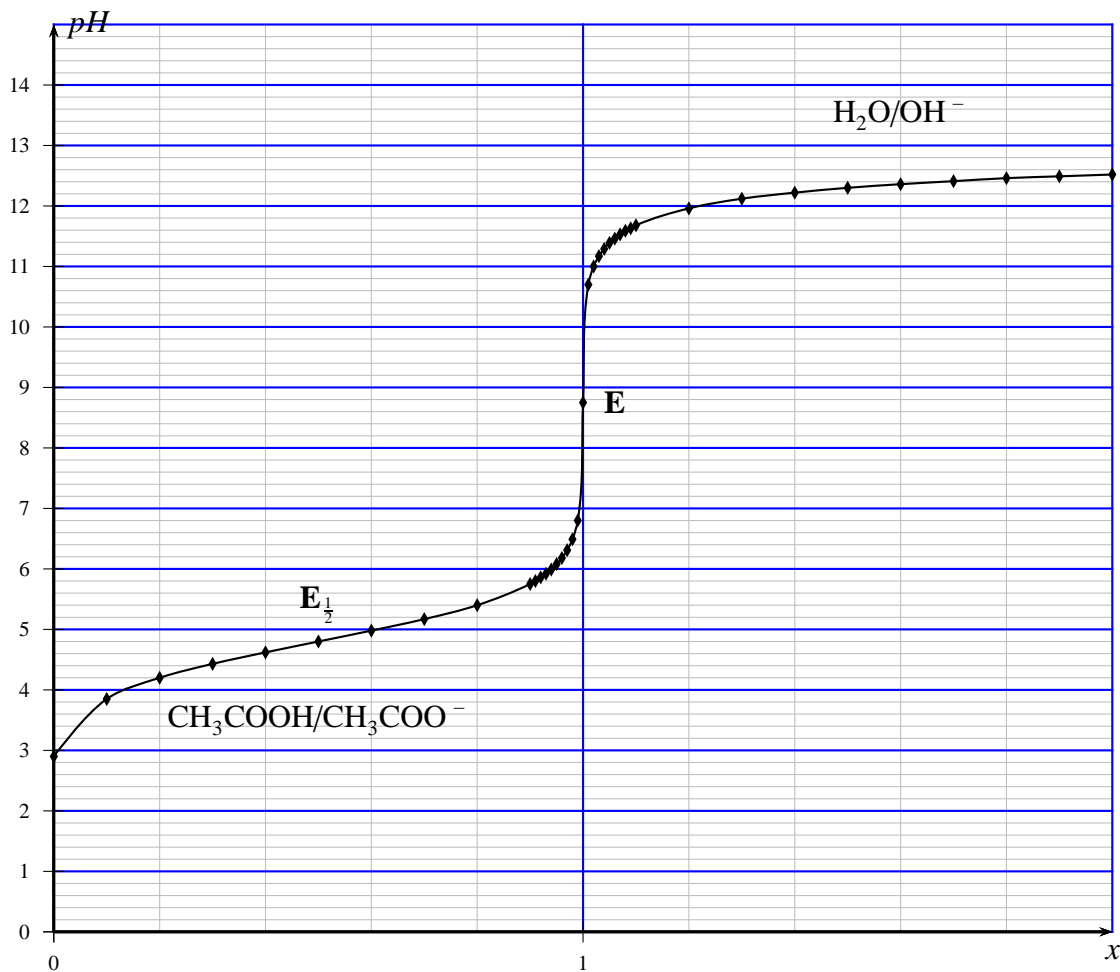
- $V > V_e \implies x > 1$ après l'équivalence :

L'excès des ions OH^- impose le **pH**

$$[\text{OH}^-] = C_B \frac{V - V_e}{V + V_e} \implies \text{pH} = 14 + \log C_B \left(\frac{x - 1}{x + \frac{V_A}{V_e}} \right)$$

On trace la courbe théorique du dosage de l'acide faible CH_3COOH par la base forte NaOH sachant que $C_A = C_B = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $V_A = V_e = 10 \text{ mL}$

x	0	$0 < x < 1$	1	$x > 1$
pH	2,9	$4,8 + \log \frac{x}{1-x}$	8,75	$14 + \log \frac{0,1(x-1)}{x+1}$



' : Méthode de Gran

ÉNONCÉ

On réalise le dosage d'un volume $V_0 = 20 \text{ ml}$ de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (NH_4O^+ , Cl^-), de concentration C_A par une solution de soude (Na^+ , OH^-) de concentration $C_B = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont donnés ci- dessous :

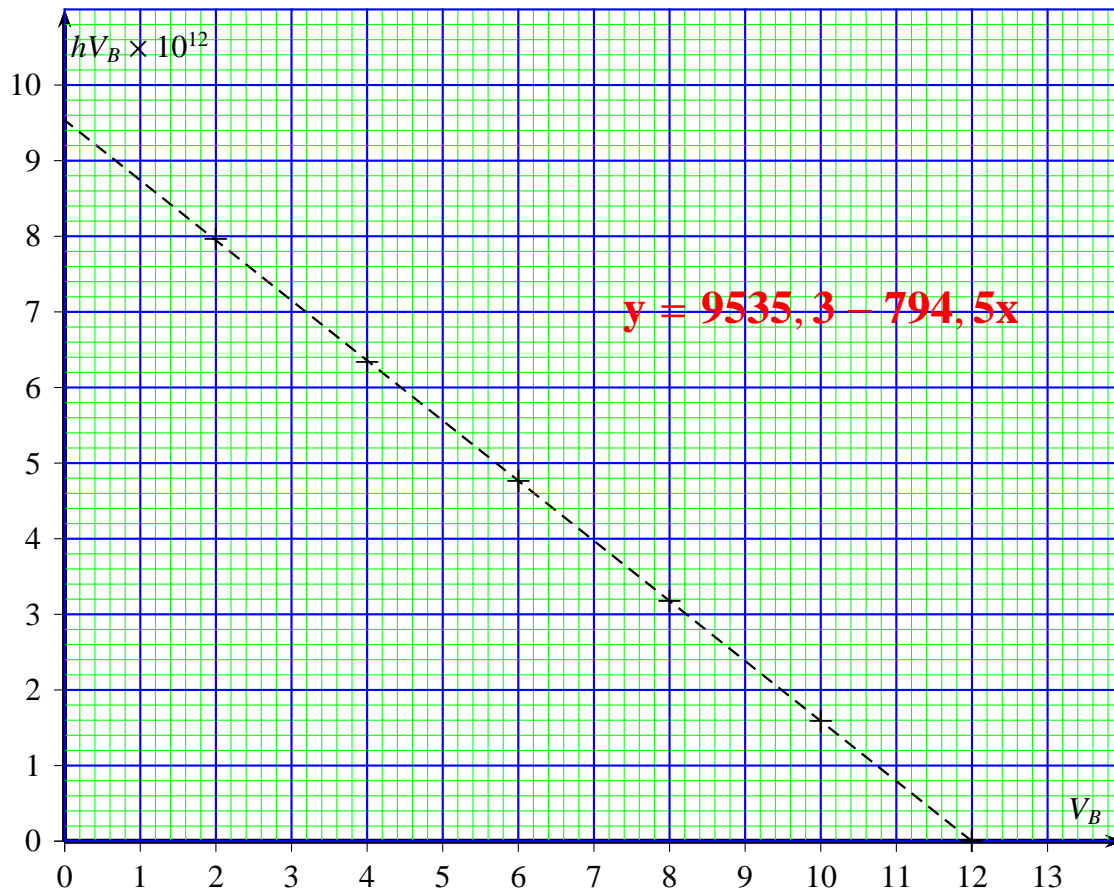
$V_B(\text{ml})$	2	4	6	8	10	12
pH	5,4	5,8	6,1	6,4	6,8	9,2
$h.V_B.10^{12}(\text{SI})$	7962	6339	4765	3185	1585	7,6

- 1- Exprimer, avant l'équivalence, les concentrations en acide et base conjugués présents dans le mélange réactionnel en fonction du volume V_B de soude versée et de V_e volume de soude versée à l'équivalence de ce dosage.
- 2- En déduire la relation qui lie la concentration en ions hydronium h et ces deux volumes.
- 3- Tracer $h.V_B.10^{12} = f(V_B)$, en déduire les valeurs de V_e et K_A .
- 4- Déterminer la concentration C_A

RÉPONSE

$$1- [\text{NH}_4\text{O}^+] = \frac{C_B(V_e - V_B)}{V_o + V_B} ; \quad [\text{NH}_3\text{O}] = \frac{C_B V_B}{V_o + V_B}$$

2- $K_A = \frac{h[\text{NH}_3\text{O}]}{[\text{NH}_4\text{O}^+]} \implies hV_B = K_A V_e - K_A V_B$: c'est une droite de pente $-K_A$ et qui coupe l'axe de abscisses en $V_B = V_e$



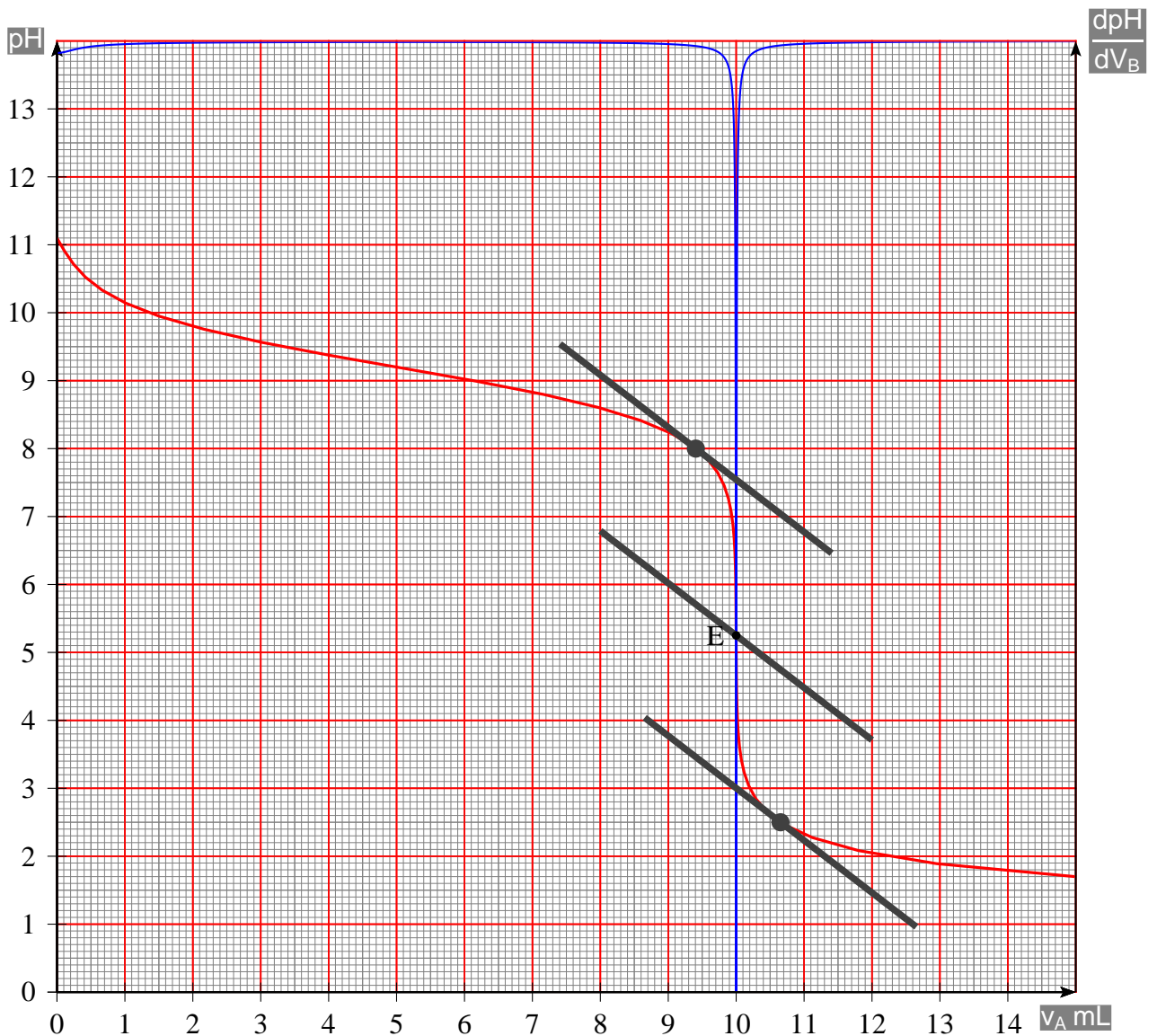
On tire que $K_A = 794,5 \cdot 10^{-12}$ et $V_B = 12 \text{ ml}$

3- D'après la relation d'équivalence on conclut que

$$C_A = \frac{C_B V_e}{V_o} \implies C_A = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

1.4.7.4 Acide fort/base faible

La courbe du dosage de la base faible (NH_3) par l'acide fort (HCl) est



Remarque

Lors du dosage d'un mélange d'acides ou d'un polyacide par une base :

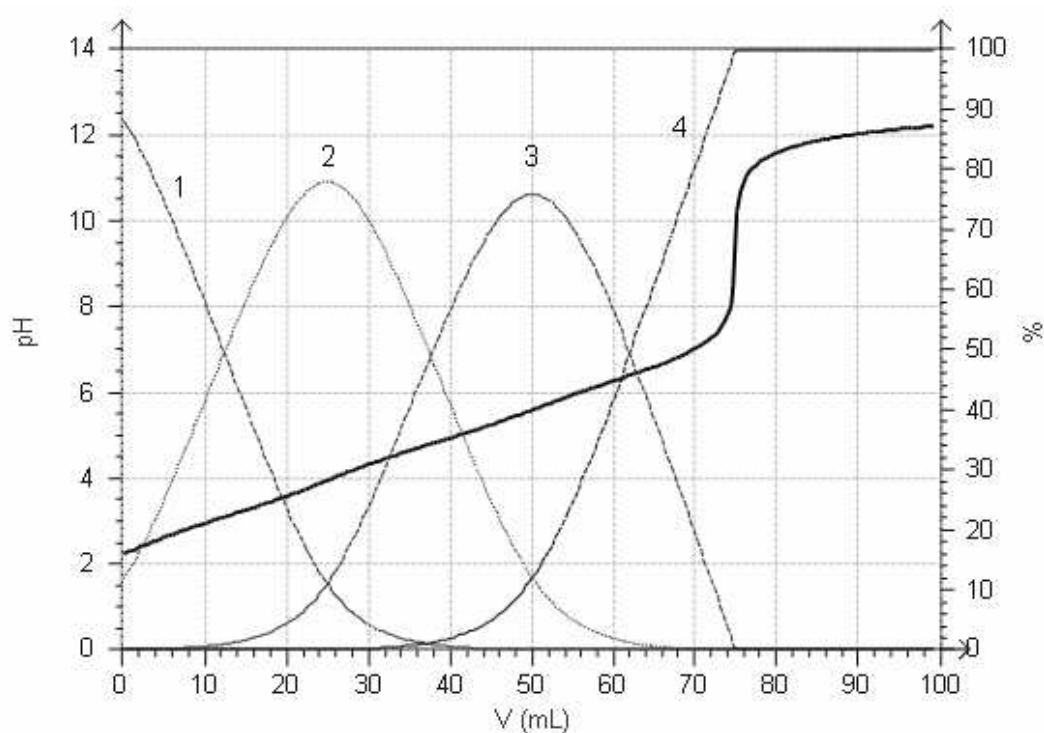
- ▶ $\Delta pK_A \geq 4 \Rightarrow$ les deux acidités sont dosées séparément (Deux sauts de **pH**).
- ▶ $2 \leq \Delta pK_A \leq 4 \Rightarrow$ les deux acidités sont dosées séparément (Deux sauts de **pH**) mais interférences au voisinage de $x = 1$.
- ▶ $\Delta pK_A \leq 2 \Rightarrow$ les deux acidités sont dosées simultanément (un seul saut de **pH**).

Application 1 : Dosage de l'acide citrique dans la limonade

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H_3A . Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : " A l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ".

1. A quoi sert le dégazage ?

2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade ?
3. La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H_3A de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude décimolaire ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA_2^- et A^{3-}) y sont également représentés.
 - (a) Identifier les courbes 1 à 4.
 - (b) Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.
 - (c) Donner la (les) réaction(s) de dosage.
 - (d) Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de **pH**.
4. Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent $v_e = 12 \text{ mL}$.
 - (a) Écrire la condition réalisée à l'équivalence.
 - (b) En déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade



Correction

1. Le dégazage c'est à faire échapper le gaz carbonique CO_2 dissous pour ne pas fausser le dosage
2. Le matériel est la pipette (jaugée de 50 ml)
3. (a) Identification des courbes :

1	2	3	4
H_3A	H_2A^-	HA_2^-	A^{3-}

- (b) Détermination graphiquement les pK_a des différents couples :

On rappelle que si $[Acide] = [Base] = 50\%$ alors $pH = pK_A$ et par conséquent la valeur du pK_A ce n'est autre que la valeur du pH au point d'intersection des deux

courbes :

► Intersection des deux courbes (1) et (2) :

$$pK_A(H_3A/H_2A^-) = 3,1$$

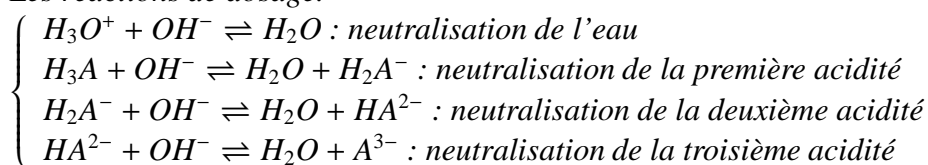
► Intersection des deux courbes (2) et (3) :

$$pK_A(H_2A^-/HA^{2-}) = 4,8$$

► Intersection des deux courbes (3) et (4) :

$$pK_A(HA^{2-}/A^{3-}) = 6,4$$

(c) Les réactions de dosage.



(d) Il n'y a qu'un seul saut de pH parce que pour observer un dosage séparé de deux acidités il faut que $\Delta pK_A \geq 2$ condition non réalisée ici, par conséquent un seul saut de pH ; c'est à dire le tout ce passe comme si on a :



4. (a) La condition réalisée à l'équivalence :

$$n(H_3A) = \frac{1}{3}n(OH^-) \implies 3C_A V_A = C_B V_e$$

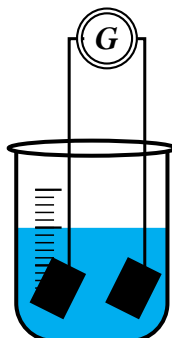
(b) La concentration de l'acide citrique dans la limonade :

$$C_A = \frac{C_B V_e}{3V_A} \implies C_A = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

1.4.8 Dosage d'acide fort/base forte suivi par conductimétrie

1.4.8.1 Notion sur la conductimétrie

Soit une solution électrolytique (contient des ions) où on plonge deux plaques de même section S distant de ℓ .



Soit le système étudié la portion de la solution délimitée entre les deux plaques.
On rappelle que la résistance de cette portion s'écrit

$$R = \rho \frac{\ell}{S} = \frac{1}{G}$$

Avec :

★ G : la conductance de la portion.

★ $\rho = \frac{1}{\sigma}$ la résistivité ($\Omega.m$) et la conductivité ($S.m^{-1}$) de la portion étudiée.

Si on pose

$$k = \frac{S}{\ell} (m) \quad \text{Constante de la cellule}$$

On retient que

$$G = k\sigma$$

On admet la loi de KOHLRAUSCH :

$$G = k \sum_{i=1}^N C_i |Z_i| \lambda_i ; \quad \sigma = \sum_{i=1}^N C_i |Z_i| \lambda_i$$

Avec :

★ C_i : La concentration de l'ion i

★ Z_i : Le nombre de charge de l'ion (en unité de e).

Ion	Na ⁺	Cl ⁻	Ba ²⁺	SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	PO ₄ ³⁻
Z _i	1	1	2	2	3	3

★ λ_i : La conductivité molaire équivalente.

Tableau des valeurs à 25°C

ION	$\lambda_o(S m^2 mol^{-1})$	ION	$\lambda_o(S m^2 mol^{-1})$
Ba ²⁺	12,7.10 ⁻³	Br ⁻	7,81.10 ⁻³
Ca ²⁺	11,9.10 ⁻³	Cl ⁻	7,63.10 ⁻³
Cu ²⁺	10,7.10 ⁻³	F ⁻	5,54.10 ⁻³
H ₃ O ⁺	35,0.10 ⁻³	OH ⁻	19,9.10 ⁻³
I ⁻	7,70.10 ⁻³	K ⁺	7,35.10 ⁻³
MnO ₄ ⁻	6,1.10 ⁻³	Na ⁺	5,01.10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	16,0.10 ⁻³	CH ₃ COO ⁻	4,0.10 ⁻³
NH ₄ ⁺	5,0.10 ⁻³	NO ₃ ⁻	8,0.10 ⁻³

Remarque**L'étalonnage du conductimètre**

On étalonne le conductimètre à l'aide d'une solution de chlorure de potassium (K^+ , Cl^-) décimolaire (0,1 M) de conductivité (En $S.m^{-1}$)

$T^\circ C$	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
σ	0,933	0,979	1,025	1,072	1,119	1,157	1,215	1,264	1,313	1,352	1,412

1.4.8.2 Applications : Dosage de l'acide chlorhydrique par la soude

lorsqu'on verse la solution d'acide chlorhydrique dans le bécher, il se passe la réaction suivante :



Il est important de ne pas oublier les ions indifférents, qui jouent un rôle dans la conductivité. La conductivité de la solution va donc évoluer en fonction du volume de soude versée. On notera C_A et V_A respectivement la concentration de l'acide et son volume initial, et on notera C_B et V respectivement la concentration de la base et le volume de cette base que l'on a versé dans le bécher.

On remarque que dans notre cas les ions Na^+ et Cl^- sont des ions indifférents et leurs concentrations sont donnés par :

$$[Na^+] = \frac{C_B V}{V_A + V} \quad \text{et} \quad [Cl^-] = \frac{C_A V_A}{V_A + V}$$

► **Avant l'équivalence :**

les ions OH^- sont minoritaires et puisque $[H_3O^+] = \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V}$ alors :

$$\sigma_{av,eq} = \lambda^o(Na^+) \frac{C_B V}{V_A + V} + \lambda^o(Cl^-) \frac{C_A V_A}{V_A + V} + \lambda^o(H_3O^+) \frac{C_A V_A - C_B V}{V_A + V}$$

ce qui nous permet d'écrire avant l'équivalence :

$$\sigma_{av,eq}(V_A + V) = (\lambda^o(Na^+) - \lambda^o(H_3O^+))C_B V + (\lambda^o(Cl^-) + \lambda^o(H_3O^+))C_A V_A$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente négative (puisque $\lambda^o(Na^+) < \lambda^o(H_3O^+)$ voir tableau des valeurs).

► **Après l'équivalence :**

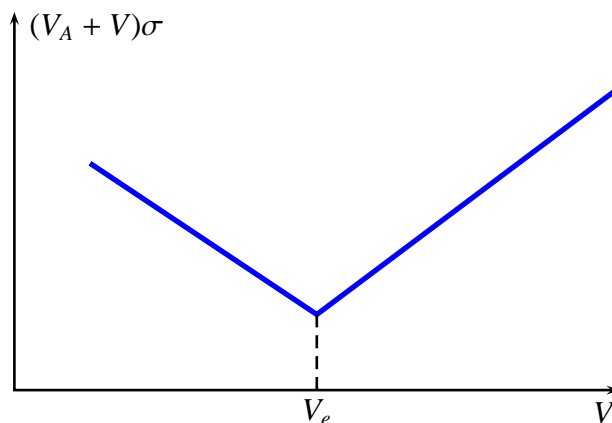
les ions OH^- sont majoritaires et puisque $[OH^-] = \frac{C_B V - C_A V_A}{V_A + V}$ alors :

$$\sigma_{ap,eq} = \lambda^o(Na^+) \frac{C_B V}{V_A + V} + \lambda^o(Cl^-) \frac{C_A V_A}{V_A + V} + \lambda^o(OH^-) \frac{C_B V - C_A V_A}{V_A + V}$$

ce qui nous permet d'écrire après l'équivalence :

$$\sigma_{ap,eq}(V_A + V) = (\lambda^o(Na^+) + \lambda^o(OH^-))C_B V + (\lambda^o(Cl^-) - \lambda^o(OH^-))C_A V_A$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente positive .

**Conclusion:**

On retient que $\sigma(V_A + V)$ présente un changement de pente au point d'équivalence

1.5 RÉACTIONS DE COMPLEXATION

1.5.1 Couple donneur/Accepteur

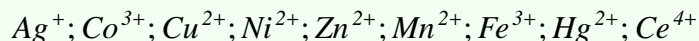
- $\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}, 4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$: couleur bleue
- $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: couleur bleue celeste
- $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$: couleur rouge sang.
- D'une façon générale on aura :



A : l'édifice accepteur ; D : est l'édifice donneur ; A/D couple donneur accepteur

DÉFINITIONS

- ★ *Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands ou coordinats.*
- ★ *L'atome central ou l'ion métallique central : souvent un élément de transition capable de capter des doublets d'électrons*

Exemple

- ★ *Ligands ou coordinats : molécules ou ions possédant au moins un doublet libre*

Exemple

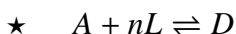
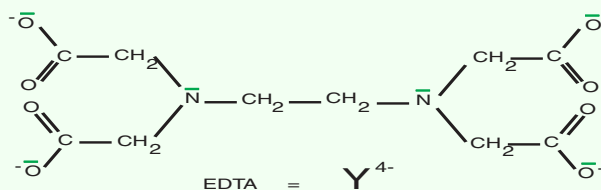
Un ligand est dit monodentate s'il possède un seul doublet libre.

◆ Un ligand est dit bidentate s'il possède deux doublets libres.

♦ Un ligand est dit polydentate s'il possède plusieurs doublets libres.

Exemple

Ion éthylènediamminetetraacétate (E.D.T.A) :



n est dit indice de coordination si tous les ligands sont monodentate.

1.5.2 Nomenclature des complexes

1.5.2.1 Nom de quelques ligands usuels

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H^-	hydrure	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfite
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	$NHOH^-$	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrate	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrite	NH_3	ammine
F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	sulfate	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	éthylènediamine	CH_3COO^-	acétate
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	$C_6H_4(COO)_2^-$	phthalato	$C_6H_4(OH)(COO)_2^-$	salicylate



1.5.2.2 Applications

- $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$: ion tétraaquacuvivre (II)
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: ion tétraamminecuvivre (II)
- $[FeSCN]^{2+}$: ion thiocyanatofer (III)
- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]^{2+}$: ion trinitrotriamminecobalt(II)
- $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$: ion dichlorotétraaquachrome (III)
- $[Fe(CN)_6]^{4-}$: ion hexacyanoferrate (II)
- $[Fe(CO)_5]$: pentacarbonylfer
- $[Ag(NH_3)_2]^+$: ion diammineargent (I)

1.5.3 Constante de formation-constante de dissociation

Soit le couple A/D : $A + L \rightleftharpoons D$ ($n=1$)

On appelle la constante de formation ou constante de stabilité notée \mathbf{K}_f la grandeur :

$$\mathbf{K}_f = \frac{\frac{[AL]}{C_o}}{\frac{[A]}{C_o} \frac{[L]}{C_o}}$$

avec $C_o = 1 \text{ molL}^{-1}$; ou simplement en utilisant l'unité de la concentration molL^{-1} :

$$\mathbf{K}_{f1} = \beta_1 = \frac{[AL]}{[A][L]}$$

De même on définit :

$$\mathbf{pK}_{f1} = -\log \mathbf{K}_{f1} = -\log \beta_1$$

REMARQUES

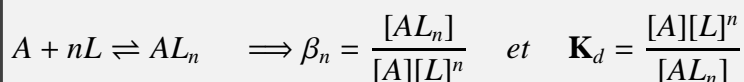
1. Plus K_f est grande plus le complexe est stable (K_A grand \Rightarrow l'acide est fort).
2. On appelle la constante de dissociation K_d la constante relative à l'équilibre :



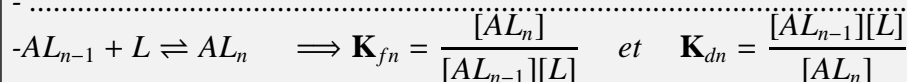
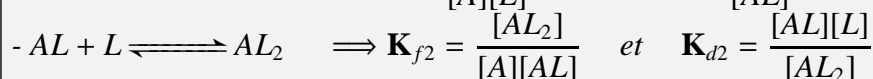
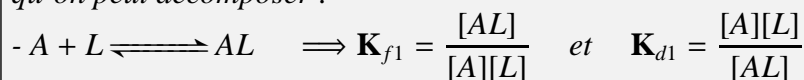
$$K_d = \frac{[A][L]}{[AL]} = \frac{1}{K_f}$$

$$pK_d = -\log K_d$$

3. On peut décomposer une réaction de complexation en une série de réactions simples :



qu'on peut décomposer :



On conclut que :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \quad \Rightarrow \quad -\log \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{fi}$$

De même :

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{di} \quad \Rightarrow \quad pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

1.5.4 Tableau des valeurs des $\log \beta_i$ à 25 °C

On rappelle que $\beta_i = \frac{[AL_i]}{[A][L]^i}$

<i>Ligand</i>	<i>Ion centrale</i>	$\log \beta_i$					
		<i>i = 1</i>	<i>i = 2</i>	<i>i = 3</i>	<i>i = 4</i>	<i>i = 5</i>	<i>i = 6</i>
NH_3	Ag^+	3,3	7,2				
	Co^{3+}	7,2	14	19,2	25,3	30,5	34,8
	Cu^{2+}	4,13	7,61	10,78	12,59		
	Hg^{2+}	9	18	20			
	Ni^{2+}	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn^{2+}	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN^-	Ag^+		20	21			
	Cu^{2+}				27,3		
	Fe^{2+}					16	34
	Fe^{3+}						31
SCN^-	Cu^{2+}	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe^{3+}	3	4,3	4,6			
$NH_2(CH_2)_2NH_2$	Co^{2+}	5,8	10,7	13,9			
	Cu^{2+}	10,6	19,7				
	Fe^{2+}	4,3	7,6	9,6			
	Ni^{2+}	7,5	12,8	16,5			
$S_2O_3^{2-}$	Ag^+	8,8	13,5				
	Fe^{2+}	2,1	5	6,3	6,8		
	Hg^{2+}		29,8	32,3	33,6		
$C_2O_4^{2-}$	Cd^{2+}	2,8	4,6				
	Fe^{3+}	9,4	14,2	20,2			
	Mn^{2+}	3,8	5,3	1			
<i>Orthophénantroline</i>	Fe^{2+}	5,1		21,2			
	Fe^{3+}			14			
<i>E.D.T.A (Y⁴⁻)</i>	Ba^{2+}	7,8					
	Ca^{2+}	10,7					
	Mg^{2+}	8,7					
	Fe^{2+}	14,3					
	Fe^{3+}	25,1					
	Zn^{2+}	16,3					
SO_4^{2-}	Fe^{2+}	2,3					
	Fe^{3+}	4,2	7,4				
	Ce^{4+}	4,1					
F^-	Ce^{3+}	4,1					
	Fe^{3+}	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al^{3+}	7,1	12	15,8	20,2	20,7	
I^-	Hg^{2+}	12,9	23,8	27,6	29,8		

1.5.5 Domaine de prédominance

Soit la réaction : $A + L \rightleftharpoons D$

$$\text{on a : } K_d = \frac{[A][L]}{[D]} \implies [L] = K_d \frac{[D]}{[A]}$$

$$\mathbf{pL = -\log[L] = pK_d + \log \frac{[A]}{[D]}}$$

($\mathbf{pH = pK_A + \log \frac{[B]}{[A]}}$ pour les acides et les bases)

★ Si $[A] > [D] \implies \mathbf{pL > pK_d}$.

★ Si $[A] < [D] \implies \mathbf{pL < pK_d}$.



Remarque

Analogie entre les réactions de complexation et acido-basique

Complexation		Acido-basique
L	\longleftrightarrow	H^+
$C=D$: donneur	\longleftrightarrow	A : acide
A : accepteur	\longleftrightarrow	B : base
pK_d	\longleftrightarrow	pK_A

1.5.6 Applications

1.5.6.1 Complexation du cuivre II

1- Montrer que β_k et β_{k-1} vérifient :

$$\mathbf{pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}}$$

2- L'ion Cu^{2+} donne quatre complexes avec NH_3 et on donne :

$$\log \beta_1 = 4.13 ; \log \beta_2 = 7.61 ; \log \beta_3 = 10.78 ; \log \beta_4 = 12.59$$

Tracer le diagramme de prédominance correspondant.

3- Dans une solution de Cu^{2+} , on impose une concentration de NH_3 libre est égale à 0.1 mol L^{-1} sous quelle forme se trouve le cuivre(II) ?

Réponse

1-On a :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi} = K_{fk} \times \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi} \implies \beta_k = K_{fk} \times \beta_{k-1}$$

$$\implies \log \beta_k - \log \beta_{k-1} = \log K_{fk}$$

$$\Rightarrow \text{pK}_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}$$

Remarque

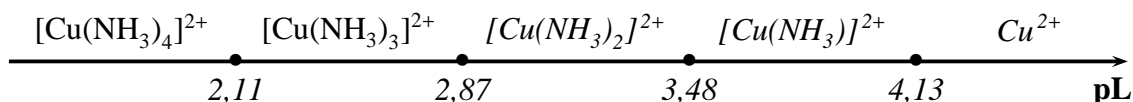
Cette relation est valable si $k > 1$

$$2- \text{pK}_{d1} = \log \beta_1 = 4,13$$

$$- \text{pK}_{d2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 3,48$$

$$- \text{pK}_{d3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 2,87$$

$$- \text{pK}_{d4} = \log \beta_4 - \log \beta_3 = 2,11$$



3- $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow \text{pL} = 1$; or d'après le D.P le cuivre se trouve sous la forme de $\text{CuL}_4^{2+} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

1.5.6.2 Dosage compléxométrique

A fin de déterminer la teneur en plomb d'une essence on suit le protocole expérimental suivant :
On introduit 50 ml de l'essence, échantillon à analyser, dans un réfrigérant. On y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré pour détruire le tétraéthyle de plomb et favoriser la formation des chlorocomplexes très soluble dans la phase aqueuse.

On sépare la phase aqueuse, de la phase organique, qu'on évapore, ainsi on obtient un précipité blanc (contenant les ions Pb^{2+}).

Par dissolution du précipité obtenu dans 100 ml d'eau distillée on prépare la solution qu'on notera S_1 . 25 ml de S_1 , 20 ml d'un tampon éthanoïque et quelques gouttes d'orangé de xylénol (Indicateur coloré (I.C)) sont mises dans un bêcher.

On titre ce mélange par une solution S_2 de l'acide éthylènediaminetétracétique (E.D.T.A.) de concentration $C_2 = 9,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

L' I.C. vire du violet au jaune après addition de $V_2 = 8,05 \text{ ml}$ de S_2 .

1. Rappeler le protocole expérimentale

2. Quelle est la forme majoritaire de l' (E.D.T.A.) dans un tampon éthanoïque ($\text{pK}_A = 4,75$) ?
En déduire l'équation bilan de ce dosage.

3. Quel est le titre, en ions Pb^{2+} , de la solution S_1 ?

4. Vérifier que l'élément plomb se trouve sous la forme Pb^{2+} .

5. Pourquoi réalise-t-on un tel dosage dans un tampon éthanoïque ?

6. En déduire le teneur massique (g.l^{-1}) en plomb de l'essence examinée.

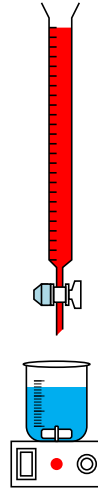
7. La teneur légale étant de 0,15 g.l^{-1} . L'essence étudiée est-elle légale ou non ? Justifier.

Données :

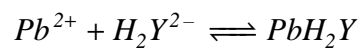
- pK_{ai} (E.D.T.A.) (à 25°C) = 2 ; 2,7 ; 6,2 et 10,3.
- $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $\text{pK}_s[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 15,3$ à 25°C .

Réponse

1- Protocole expérimentale :



2- D'après le diagramme de prédominance la forme majoritaire est H_2Y^{2-} .



3- $C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1}$ A.N : $C_1 = 3,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

4- Tampon ethanoïque pour facilité le changement de couleur de l'I.C.

5- Puisque Pb^{2+} ne peut exister qu'en milieu acide $pH < 7$ qu'on vérifiera à partir de $K_s \implies$

$$pH < 7,9 \text{ pour } [Pb^{2+}] = \frac{0,15}{207} = 7,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

6- $n_{Pb^{2+}}(S_1) = [Pb^{2+}]V(S_2) = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$ Et donc :

Dans 50 ml d'essence on a $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$

Dans 1000 ml d'essence on a n

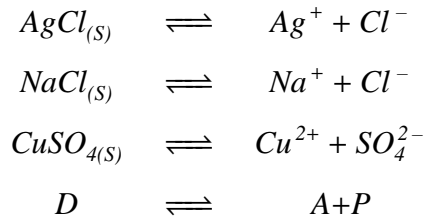
$$n = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mole} \implies m = nM = 0,12 \text{ g} \cdot \ell^{-1} < 0,15 \text{ g} \cdot \ell^{-1}$$

d'où essence légale.

1.6 RÉACTIONS DE PRÉCIPITATIONS

1.6.1 Couple Donneur/Accepteur

Soient les exemples suivants :

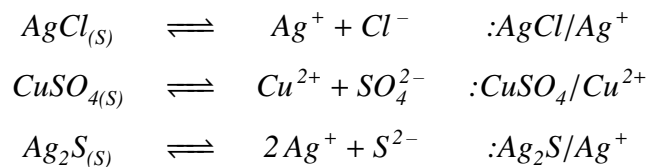


- Le donneur est le précipité .

- L'accepteur n'est pas défini : on peut avoir AgCl/Ag^+ ou AgCl/Cl^- .

Par analogie avec la complexation on choisit comme **accepteur le cation métallique**

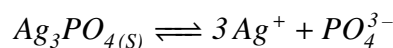
D'où :



1.6.2 L'étude quantitative

1.6.2.1 Produit de solubilité

Soit une solution saturée de phosphate d'argent Ag_3PO_4



$$\mathbf{K_s = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}]_e}$$

$$\mathbf{pK_s = -\log K_s}$$

REMARQUES

1- Soit l'équilibre : $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Le quotient de la réaction est : $Q_r = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

- ▶ Si $Q_r < K_s \implies$ la solution est homogène et le précipité n'existe pas.
 - ▶ Si $Q_r \geq K_s \implies$ la solution est hétérogène et on formation du précipité.
- 2- Plus K_s est grand (pK_s est petit) plus le complexe est soluble.

Tableau récapitulatif des pK_s , à 25°C

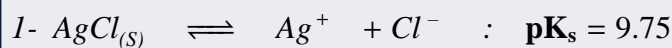
Cation \ Anion	AcO ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CN ⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	F ⁻	I ⁻	OH ⁻	PO ₄ ³⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Ag ⁺	2,7	12,3	9,7	11	15,3	11	11,8		16,2	7,6	15,8	49,2	13,8	4,8
Al ³⁺				29						33,3	18,2			
Ba ²⁺				7		8,3	9,8	5,8		2,3	22,5		8	10
Ca ²⁺				8,6		8,4	4,9	10,5		5,2	26		6,5	4,6
Cd ²⁺				7,8		13,6		2,2		13,6	32,6	26,1		
Co ²⁺				5,4		12,8				15,6	34,7	23		
Cu ⁺		8,3	6,7		19,5		5,4		12,6	14		47,6		
Cu ²⁺				7,5		9,6				18,6	37	35,2		
Fe ²⁺				6,7		10,5	5,6	5,6		15,1		17,2		
Fe ³⁺										38	21,9	85		
Hg ₂ ²⁺	14,7	22	17,9	13	39,3	16	8,7	5,5	28,4	23,7		47		6,2
Hg ²⁺				5					28,3	25,4		51,8		1,4
Mg ²⁺				4,1		4,4		8,2		10,8	27,2			2,2
Mn ²⁺				15		9,4				12,7	22	9,6		
Ni ²⁺				7,4		6,9				14,7		20		
Pb ²⁺	2,8	4,4	4,8	10,5		13,1	12,6	7,8	8,2	16,1	42,1	27		7,8
Sn ²⁺										28,1		25		
Sn ⁴⁺								4	56			70		
Zn ²⁺					8,9	22,6	10,8			16,5	32	24,5	2	

AcO⁻ : ion éthanoate (acétate) CH₃COO⁻

1.6.2.2 La solubilité

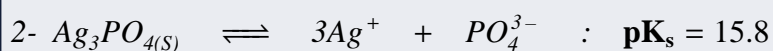
On appelle solubilité molaire volumique s d'un solide, sa quantité de matière que l'on peut dissoudre dans un litre de solution (mol L⁻¹)

EXEMPLES



$$s \qquad \qquad \qquad s$$

$$K_s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} : s = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$



$$3s \qquad \qquad \qquad s$$

$$K_s = (3s)^3 \cdot s = 27s^4 \Rightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} : s = 4.92 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Remarque

► On définit la solubilité massique volumique s_m par la masse du solide qu'on peut dissoudre dans un litre de solution, donc

$$s_m = \frac{m(\text{solide})}{V(\text{solvant})}$$

Puisque $n = \frac{m}{M}$; M étant la masse molaire du solide, alors

$$s_m = sM$$

► De même on définit la solubilité massique S_m comme étant la masse dissoute du solide par masse de référence du solvant (100g ou 1kg d'eau)

Exemple

La solubilité massique en (g) par 100 g d'eau

Fluorides		Chlorides		Nitrates		Sulfates	
AlF_3	0,67	$AlCl_3$	45,8	$Al(NO_3)_3$	73,9	$Al_2(SO_4)_3$	36,4
BaF_2	0,16	NH_4Cl	37,2	NH_4NO_3	192	$(NH_4)_2SO_4$	75,4
MnF_2	1,06	$BaCl_2, 2H_2O$	35,8	$Ba(NO_3)_2$	9	$CdSO_4$	76,6
NiF_2	1,2	$CaCl_2, 6H_2O$	74,5	$Cd(NO_3)_2$	150	$CaSO_4, 2H_2O$	0,26
KF	94,9	$CsCl$	187	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$	129	$CoSO_4$	36,1
AgF	172	$CoCl_2$	52,9	$CsNO_3$	23	$CuSO_4, 5H_2O$	32
NaF	4,06	$CuCl_2$	73	$Co(NO_3)_2$	97,4	$FeSO_4, 7H_2O$	48
Perchlorates		$FeCl_2$	62,5	$Cu(NO_3)_2$	125	Li_2SO_4	34,8
$Ba(ClO_4)_2, 3H_2O$	336	$FeCl_3, 6H_2O$	91,8	$Fe(NO_3)_2, 6H_2O$	140	$MgSO_4$	33,7
$Cd(ClO_4)_2, 6H_2O$	188	$PbCl_2$	1	$Fe(NO_3)_3, 9H_2O$	138	K_2SO_4	11,1
$Fe(ClO_4)_3$	368	$LiCl$	83,5	$Pb(NO_3)_2$	54,3	Ag_2SO_4	0,8
$LiClO_4$	56,1	$MgCl_2$	54,6	$LiNO_3$	70,1	Na_2SO_4	19,5
$KClO_4$	1,68	$MnCl_2$	73,9	KNO_3	31,6	$ZnSO_4$	53,8
$NaClO_4$	201	$HgCl_2$	98	$AgNO_3$	216	Carbonates	
$NaClO_4$	201	$NiCl_2$	60,8	$NaNO_3$	87,6	Li_2CO_3	1,33
		KCl	34,2			K_2CO_3	111
		$NaCl$	35,9			Na_2CO_3	21,5

1.6.2.3 Domaine d'existence

Soit l'équilibre : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$: $pK_s = 9.75$

Cl^- étant la particule échangée (H^+ pour les acides).

Si on choisit $[Ag^+] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ alors $[Cl^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 10^{-7.75} \text{ mol L}^{-1}$;

donc $pCl = -\log[Cl^-] = 7.75$



Remarque

Le domaine frontière (valeur de pCl) dépend de la concentration arbitraire choisi.

1.6.2.4 Application (Voir TD)

Tracer le diagramme d'existence pour $Fe(OH)_2$ sur l'axe des pH.

On donne : $pK_s(Fe(OH)_2) = 15$; $[Fe^{2+}] = 0,01 mol L^{-1}$

1.6.3 Facteurs de la solubilité**1.6.3.1 Influence de la température**

On admet la relation de **Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H^\circ$: l'énergie (enthalpie standard) de la réaction de dissolution.

► Si $\Delta_r H^\circ > 0 \implies$ si $T \nearrow \implies K_s \nearrow$ et $s \nearrow$: la solubilité augmente avec la température .

Exemple

$CuSO_4 ; NaCl ; PbCl_2 ; \dots\dots\dots$

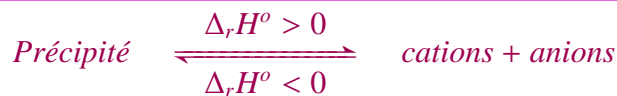
► Si $\Delta_r H^\circ < 0 \implies$ si $T \nearrow \implies K_s \searrow$ et $s \searrow$: la solubilité diminue avec la température .

Exemple

Le calcaire = tartre : $CaCO_3 ; \dots\dots\dots$

Conclusion:

Lorsque la température T augmente alors :

**1.6.3.2 Influence de l'ion commun**

Le produit de solubilité de BaF_2 est $K_s = 1.37 \cdot 10^{-6}$

1. Calculer la solubilité molaire s et la solubilité massique s_m (en g/l).

2. A un litre de solution de BaF_2 , on ajoute une mole de $Ba(NO_3)_2$; calculer la nouvelle solubilité molaire s' de BaF_2 .

3. A un litre de solution molaire de $Ba(NO_3)_2$ on ajoute 0.02 mol de NaF. Le BaF_2 précipite-t-il ?

On donne : $M(BaF_2) = 177 g/mol$; $O=16$; $N=14$; $F=20$; $Ba=137$.

On suppose que les nitrates beaucoup soluble dans l'eau

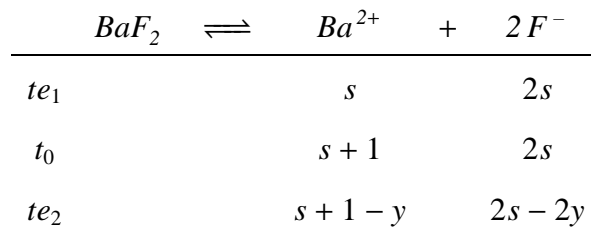
RÉPONSE

1- ♦ On a : $BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$

$$K_s = 4s^3 \implies s = \sqrt[3]{K_s/4} : A.N. : s = 7.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\diamond s_m = s \times M : A.N. : s_m = 1.24 \text{ g/l}$$

2-



On pose : $s' = s - y \implies s' < s$; donc :

$$K_s = (s' + 1)(2s')^2 = 4s'^2(s' + 1) = 4s^3 \quad (K_s \text{ ne depend pas de la concentration}).$$

Comme $s' < s \ll 1 \implies 4s'^2 = 4s^3$

$$\implies s' = s^{3/2} \quad A.N. : s' = 5.85 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

On constate que la **solubilité diminue avec l'addition d'un ion commun**.

3- En milieu aqueux, NaF et $Ba(NO_3)_2$ sont totalement dissociés :



BaF_2 se précipite si $Q_r \geq K_s$.

$$\text{On a : } [Ba^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1} ; [F^-] = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

Donc : $Q_r = [Ba^{2+}][F^-]^2 = 4.10^{-4} > K_s$: BaF_2 se précipite

Influence de l'ion commun

- ```

> restart : Ks := 1.37 * 10^(-6) : eq1 := Ks = 4 * S^2 * (1 + S) : eq2 := Ks = 4 * S^2 ;
 eq1 := .1370000000 10^-5 = 4 S^2 (1 + S)
 eq2 := .1370000000 10^-5 = 4 S^2
> solubilite := fsolve(eq1, S) ;
 solubilite := -.9999996575, -.0005854063709, .0005850638707
> Sexacte := solubilite[3] ;
 Sexacte := .0005850638707
> Solubilite := fsolve(eq2, s) ;
 Solubilite := -.0005852349955, .0005852349955
> Saproche := Solubilite[2] ;
 Saproche := .0005852349955
> incertitude := abs(Sexacte - Saproche) ;
 incertitude := .1711248 10^-6
> precision := incertitude * 100 / Sexacte ;
 precision := .02924890915

```

La précision est égale à 3 pour 10 000 : C'est parfait



### 1.6.3.3 Influence du pH de la solution

Le carbonate de calcium est un sel peu soluble dont le produit de solubilité à 25°C est  $K_s = 4,9 \cdot 10^{-9}$ .

1/ On néglige la basicité des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , calculer la solubilité molaire  $s$  de ce sel.

2/ En tenant compte de la basicité des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ , calculer à cette température, la solubilité molaire  $s$  de  $\text{CaCO}_3$  dans l'eau et le **pH** de la solution saturée.

On rappelle que les constantes d'acidités de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{HCO}_3^-$  sont respectivement :

$$K_1 = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ et } K_2 = 4,9 \cdot 10^{-11} .$$

3/ On fait barboter  $\text{CO}_2$  dans la solution précédente en présence de  $\text{CaCO}_3$  solide, Montrer que du  $\text{CaCO}_3$  passe en solution.

Établir, en fonction de la pression  $P$  du  $\text{CO}_2$  au dessus de la solution, les expressions littérales de  $[\text{Ca}^{2+}] = x$  et de  $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$  dans la solution.

On précise que, suivant la loi de Henry, on a  $[\text{CO}_2] = k.P$ , avec  $k = 4,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $P$  étant en atmosphère et les concentrations en  $\text{mol L}^{-1}$

A.N : Si l'on pose  $P = 1 \text{ atm}$ , quelle est la solubilité massique de  $\text{CaCO}_3$  ? Quel est le pH de la solution saturée. On donne  $\text{Ca} = 40$ .

La solution des équations :

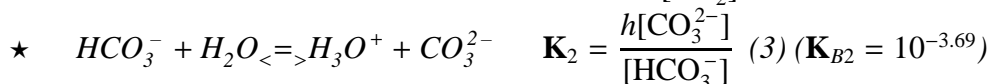
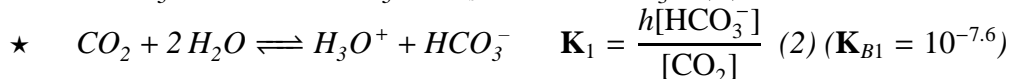
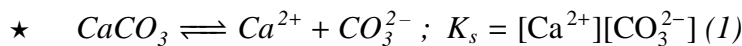
$$\bullet s^4 - 9,8 \cdot 10^{-9} s^2 - 10^{-12} s + 2,4 \cdot 10^{-17} = 0 \implies s = 0,0001272$$

$$\bullet .100 \cdot 10^{11} h^2 + h = .201 \cdot 10^{-7} \frac{1}{h} + \frac{.197 \cdot 10^{-17}}{h^2} \implies h = 12,6 \cdot 10^{-7}$$

### RÉPONSE

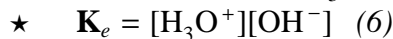
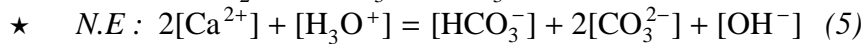
$$1- s = \sqrt{K_s} \implies \text{A.N } \boxed{s = 7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}}$$

2- On a :

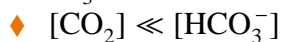
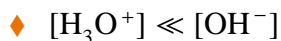


★ puisque  $\text{Ca}^{2+}$  est un ion indifférent alors la solubilité :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4)$$



Comme  $\text{CO}_3^{2-}$  est une dibase alors le milieu est basique et on peut faire les approximations suivantes qu'on justifie à la fin.



$$(4) \implies [\text{Ca}^{2+}] \simeq [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (4')$$

$$(5) \implies 2[\text{Ca}^{2+}] \simeq [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\implies 2[\text{Ca}^{2+}] \simeq [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{donc} : [\text{Ca}^{2+}] \simeq [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

$$(4') \text{ et } (6) \implies [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = w \quad (7)$$

$$(1) \implies K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\implies K_s = [\text{Ca}^{2+}]( [\text{Ca}^{2+}] - [\text{OH}^-] )$$

$$\implies K_s = s(s - w) \implies w = s - \frac{K_s}{s} = \frac{s^2 - K_s}{s}$$

$$\text{Or : } K_2 = \frac{h[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{K_e}{w}(s-w)}{w} = \frac{K_e}{w^2}(s-w)$$

$$\frac{K_2}{K_e}w^2 = s-w \implies \frac{K_2}{K_e}\left[\frac{s^2 - K_s}{s}\right]^2 = s - \frac{s^2 - K_s}{s}$$

$$\implies \frac{K_2}{K_e}(s^2 - K_s)^2 = K_s \cdot s$$

On tire que :

$$s^4 - 2K_s s^2 - \frac{K_e K_s}{K_2} s + K_s^2 = 0$$

A.N :

$$s^4 - 9,8 \cdot 10^{-9} s^2 - 10^{-12} s + 2,4 \cdot 10^{-17} = 0$$

La résolution par maple donne :  $s = [\text{Ca}^{2+}] = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

D'où les valeurs numériques :

- ★  $s = [\text{Ca}^{2+}] = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- ★  $[\text{CO}_3^{2-}] = K_s / [\text{Ca}^{2+}] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- ★  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = s - [\text{CO}_3^{2-}] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- ★  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \implies \text{pH} = 9,95$
- ★  $[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} = 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \ll [\text{HCO}_3^-] = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Donc les approximations sont bien justifiées.

3- Lorsque on barbote du  $\text{CO}_2$  dans la solution en présence de  $\text{CaCO}_3$  solide alors  $[\text{CO}_3^{2-}] \searrow \implies [\text{Ca}^{2+}] \nearrow$  : dissolution d'une partie du calcaire .

On a  $\text{p}K_1 = 6.4$  et  $\text{p}K_2 = 10.3$  ainsi les espèces majoritaires sont  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  donc la réaction prépondérante est :



avec une constante d'équilibre  $K = 10^{10.3-6.4} = 10^{3.9} \gg 1$

La N.E  $\implies 2[\text{Ca}^{2+}] + h = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$

Or  $[\text{CO}_2] = KP$  donc :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1 KP}{h} \text{ de même } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{h}$$

$$\implies [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 K_1 KP}{h^2}$$

$$\text{D'autre part : } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_s h^2}{K_1 K_2 KP}$$

Dans la N.E on obtient :

$$2[\text{Ca}^{2+}] + h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + \frac{K_e}{h} \implies \frac{2K_s h^2}{K_2 K_1 KP} = \frac{K_1 KP}{h} + 2 \frac{K_2 K_1 KP}{h^2} + \frac{K_e}{h}$$

$$h = 1,23 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \implies \text{pH} = 6,9$$

et par conséquent :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 6,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

La concentration massique

$$S_m = s.M = 7,51 \text{ mg/l}$$

### Influence du pH sur la solubilité du carbonate de calcium

```

> restart:
> K[A1]:= 4.1*10^(-7);K[A2]:=
4.9*10^(-11);Ks:=4.9*10^(-9);Ke:=10^(-14);P:=1;k:=4.9*10^(-2);
 KA1 := .4100000000 10-6
 KA2 := .4900000000 10-10
 Ks := .4900000000 10-8
 Ke := $\frac{1}{1000000000000000}$
 P := 1
 k := .049000000000
> eqa:=Ks='[Ca2+]'*'[CO3(2-)]';
 eqa := .4900000000 10-8 = [Ca2+][CO3(2-)]
> eqb:=K[A1]=h*'[HCO3(-)]'/'[CO2]';
 eqb := .4100000000 10-6 = $\frac{h[\text{HCO}_3(-)]}{[\text{CO}_2]}$
> eqc:=K[A2]=h*'[CO3(2-)]'/'[HCO3(-)]';
 eqc := .4900000000 10-10 = $\frac{h[\text{CO}_3(2-)]}{[\text{HCO}_3(-)]}$
> solubilite:='[Ca2+]'+'[CO2]'+'[HCO3(-)]'+'[CO3(2-)]';
 solubilite := [Ca2+] + [CO2] + [HCO3(-)] + [CO3(2-)]
> NE:=2*'[Ca2+]' + h = '[HCO3(-)]' + 2*'[CO3(2-)]' + w;
 NE := 2 [Ca2+] + h = [HCO3(-)] + 2 [CO3(2-)] + w
> productionique:=Ke=h*w;
 productionique := $\frac{1}{1000000000000000} = h w$
> inconnue:={h,w,'[Ca2+]', '[CO2]', '[HCO3(-)]', '[CO3(2-)]'};
 inconnue := {[CO3(2-)], [Ca2+], [CO2], [HCO3(-)], h, w}
> systeme:={eqa,eqb,eqc,solubilite,NE,productionique}:
> solution:=fsolve(systeme,inconnue);
 solution := {[HCO3(-)] = .00008864400316, h = .1127486353 10-9,
w = .00008869286952, [CO2] = .2437680582 10-7, [Ca2+] = .0001271926259,
[CO3(2-)] = .00003852424593]}
> '[H3O(+)]':=.1127486353e-9;
 [H3O(+)] := .1127486353 10-9
> pH:=-log[10]('[H3O(+)]');
 pH := 9.947888706
> Digits:=3:neutralite:=
2*Ks*h^2/(K[A1]*K[A2]*k*P)+h=K[A1]*k*P/h+2*K[A1]*K[A2]*k*P/h^2+\Ke/h;
 neutralite := .100 1011 h2 + h = .201 10-7 $\frac{1}{h} + \frac{.197 10^{-17}}{h^2}$
> solution:=fsolve(neutralite,h,0..infinity);
 solution := .126 10-5

```

```

> H:=solution;pH2:=-log[10](solution);
 H := .126 10-5
 pH2 := 5.90
> 'C(OH(-))':=Ke/H; 'C(Ca(2+))':=Ks*H^2/(K[A1]*K[A2]*k*P); 'C(HCO3(-))':=K
[A1]*k*P/H; 'C(CO3(2-))':=K[A1]*K[A2]*k*P/H^2;

 C(OH(-)) := .794 10-8
 C(Ca(2+)) := .00792
 C(HCO3(-)) := .0160
 C(CO3(2-)) := .619 10-6
> solubilitemassique:='C(Ca(2+))'*(40+12+3*16);
 solubilitemassique := .792

> 'C(CO2)':=k*P;
 C(CO2) := .04900000000

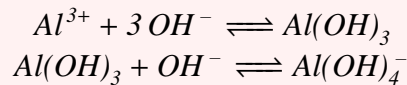
```

### 1.6.3.4 Influence de la complexation

#### TD: chimie des solutions

Par addition d'une base forte dans une solution d'ions  $Al^{3+}$ , il se forme tout d'abord un précipité de  $Al(OH)_3$  qui se redissout dans un excès d'ions hydroxydes ( $OH^-$ ) en formant le complexe  $Al(OH)_4^-$ .

1. Calculer les constantes des réactions suivantes :



On donne :  $pK_s(Al(OH)_3) = 32$  ;  $p\beta_4 = -35$ .

2. Quelles sont les valeurs de **pH** de début et de fin de précipitation lorsque le **pH** d'une solution contenant initialement  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ?
3. En déduire le domaine de prédominance des ions  $Al^{3+}$  et  $Al(OH)_4^-$  ainsi que le domaine d'existence du précipité  $Al(OH)_3$

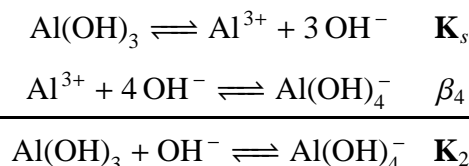
## CORRECTION

①- Calcul des constantes des réactions :

► Réaction de précipitation :  $Al^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$  :  $K_1$

$$K_1 = \frac{1}{K_s} = 10^{-32}$$

► Réaction de Complexation :  $Al(OH)_3 + 3 OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$  :  $K_2$



$$\mathbf{K_2 = \beta_4 K_s \text{ A.N : } K_2 = 10^3 \gg 1}$$

Réaction quasi-totale dans le sens direct c'est à dire formation du complexe

②- Sachant que  $Al^{3+} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  alors :

►  $pH_D$  du début de précipitation :

Le début du précipité si  $Q_r \geq K_s$

$$K_s \leq [OH^-]^3 [Al^{3+}] \implies [OH^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_s}{[Al^{3+}]}}$$

$$[OH^-] \geq 2,15 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \implies \mathbf{pH_D \leq 4,33}$$

►  $pH_F$  du fin de précipitation :

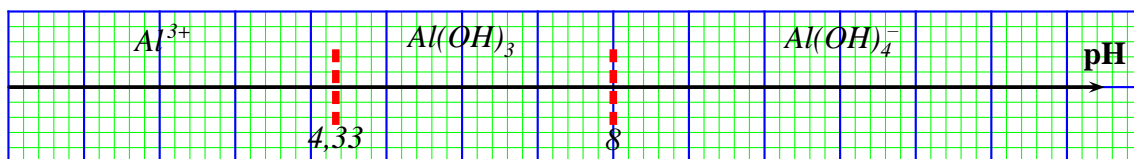
La disparition du précipité si  $Q_r = K_2$

$$K_2 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \implies [OH^-] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{K_2} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Il en résulte que

$$\mathbf{pH_F \geq 8}$$

③- Domaines de prédominance et d'existence :



### Conclusion:

*La solubilité augmente avec la complexation*

### 1.6.3.5 Stabilité relative d'un précipité

#### TD : chimie des solutions

- Déterminer la solubilité du chlorure d'argent  $pK_s (AgCl) = 9,75$  et celle d'iodure d'argent  $pK_s (AgI) = 16,20$  dans l'eau pure, puis en déduire le composé le plus soluble.
- Déterminer la constante de la réaction ayant lieu par ajout des ions iodures  $I^-$  à une solution contenant un précipité de  $AgCl$ . Conclure.
- Calculer la solubilité dans l'eau pure du chromate d'argent  $pK_s (Ag_2CrO_4) = 12,00$ . La comparer à celle de  $AgCl$ . Que peut-on conclure ?
- Déterminer la constante de la réaction qu'aura lieu lorsqu'on ajoute des ions  $Cl^-$  à un précipité de  $Ag_2CrO_4$ .

**CORRECTION**

①-La solubilité du :

► Chlorure d'argent :  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$\mathbf{K}_{s1} = s_1^2 \implies s_1 = \sqrt{\mathbf{K}_{s1}} \text{ A.N. :}$$

$$s_1 = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

► Iodure d'argent :  $\text{AgI}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$   $\mathbf{K}_{s2} = s_2^2 \implies s_2 = \sqrt{\mathbf{K}_{s2}} \text{ A.N. :}$

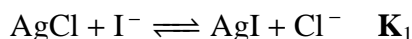
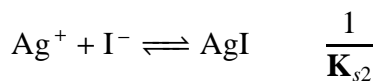
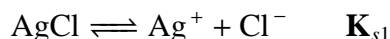
$$s_2 = 1,45 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Donc : puisque  $s_1 > s_2$  alors AgCl est plus soluble que AgI

### Remarque

La comparaison des  $\mathbf{pK}_s$  pour en déduire le composé le plus soluble n'est valable que si les composés présentent des formules semblables c'est à dire même nombre de cations et d'anions.

②- On a :



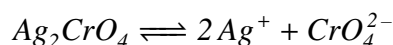
$$\text{Avec : } \mathbf{K}_1 = \frac{\mathbf{K}_{s1}}{\mathbf{K}_{s2}} = 10^{\mathbf{pK}_{s2} - \mathbf{pK}_{s1}} \text{ A.N. :}$$

$$\mathbf{K}_1 = 10^{6,45} = 2,82 \cdot 10^6$$

### Conclusion:

AgI moins soluble mais plus stable que AgCl.

③- La solubilité du chromate d'argent :

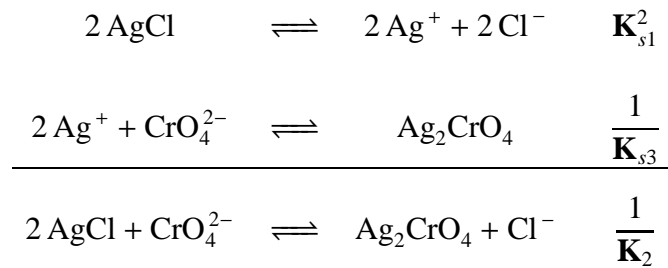


$$\text{On a : } \mathbf{K}_{s3} = (2s_3)^2 \times s_3 \implies \mathbf{K}_{s3} = 4s_3^3 \text{ donc } s_3 = \sqrt[3]{\frac{\mathbf{K}_{s3}}{4}}$$

$$s_3 = \sqrt[3]{\frac{\mathbf{K}_{s3}}{4}} ; \text{A.N. : } s_3 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Comparaison : On a :  $\frac{s_3}{s_1} = 4,77$  donc le chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est 4,77 fois plus soluble que le chlorure d'argent  $\text{AgCl}$

④- Détermination de la constante de réaction :



On tire que

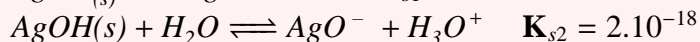
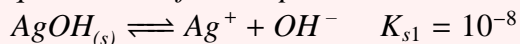
$$\mathbf{K}_2 = \frac{\mathbf{K}_{s3}}{\mathbf{K}_{s1}^2} \Rightarrow \mathbf{K}_2 = 10^{7,5} \gg 1$$

La réaction est quantitative dans le sens direct c'est à dire dans le sens de formation du chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ , donc  $\text{AgCl}$  est plus stable que le bichromate d'argent.

## 1.6.3.6 Ions argent en solution aqueuse

**Influence du pH sur la solubilité**

1. L'hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}_{(s)}$ , composé peu soluble, possède un caractère amphotère ; sa dissolution dans une solution aqueuse se fait selon deux réactions pour lesquelles on définit les produits de solubilité  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$  :



- (a) Donner la solubilité  $S$  de l'hydroxyde d'argent en fonction de la concentration  $h$  en  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $K_e$ ,  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$ .
- (b) Montrer que la solubilité  $S$  passe par un minimum pour une valeur  $\text{pH}_m$  de  $\text{pH}$  que l'on calculera.
- (c) En déduire la valeur  $S_m$  de ce minimum de solubilité.
- (d) Tracer, en fonction de  $\text{pH}$ , le diagramme de prédominance des espèces :  $\text{AgOH}_{(s)}$ ,  $\text{Ag}^+$  et  $\text{AgO}^-$  la concentration de toute espèce dissoute est supposée égale à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  à la frontière.
2. On verse une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) dans un volume  $V = 100 \text{ cm}^3$  d'une solution de nitrate d'argent à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . La dilution pouvant être négligée. Déterminer le  $\text{pH}$  d'apparition du précipité et la quantité de matière minimale de soude à introduire pour atteindre ce  $\text{pH}$ .
3. Dans une solution ( $S$ ) d'acide nitrique à  $0,062 \text{ mol L}^{-1}$ , on ajoute de l'éthanoate d'argent  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  en excès, pour obtenir une solution saturée. On mesure un  $\text{pH} = 4,77$ .
- (a) Calculer la solubilité de l'éthanoate d'argent dans la solution ( $S$ ); en déduire son produit de solubilité.
- (b) Quel est le  $\text{pH}$  d'une solution saturée de  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  dans l'eau pure ? **Données** (à  $25^\circ\text{C}$ ) : Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$   
Constante d'acidité de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $K_a = 10^{-4,75}$



## 1.7 Réactions d'oxydo-réduction

### 1.7.1 Équilibre redox

#### 1.7.1.1 Couples redox

##### 1.7.1.1.1 Définitions

- ▶ **Oxydant** : une espèce chimique capable de capter des électrons on le note par *ox*
- ▶ **Réducteur** : une espèce chimique capable de donner des électrons, on le note *red*
- ▶ **Oxydation** : une réaction au cours de laquelle on a une perte d'électron.
- ▶ **Réduction** : une réaction au cours de laquelle on a un gain des électrons.
- ▶ **Réaction redox** : une réaction au cours de laquelle on a un échange d'électrons entre deux couples redox  $ox_1/red_1$  et  $ox_2/red_2$

##### 1.7.1.1.2 Le nombre d'oxydation *n.o*

###### 1.7.1.1.2.1 Définitions

###### DÉFINITION

La charge formelle qu'elle apparaît sur un constituant comme si l'entité est formée par des ions, on le note ***n.o***

Par conséquent :

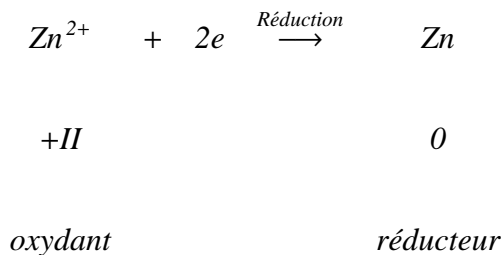
- ◆ Le ***n.o*** d'un élément simple est nul.  
***n.o*** (Na)=0 ; ***n.o*** (Fe)=0.
- ◆ Le ***n.o*** d'un ion est égal à sa charge.  
***n.o*** ( $Fe^{2+}$ )=+II ; ***n.o*** ( $Cl^-$ )=-I ; ***n.o*** ( $Cr_2O_7^{2-}$ )=-II ; ***n.o*** ( $Ce^{4+}$ )=+IV ;
- ★ Le ***n.o*** d'une molécule est nul.  
***n.o*** ( $CH_4$ )=0 ; ***n.o*** ( $CH_3COOH$ )=0 ; ***n.o*** (NaCl)=0 ; ***n.o*** ( $H_2SO_4$ )=0
- ◆ Le ***n.o*** de l'oxygène dans les composés oxygénés est égale à (-II) sauf dans les peroxydes ou son ***n.o*** = -I [ $H_2O_2$  ;  $K_2O_2$  ;  $Na_2O_2 \dots$ ] , et dans  $F_2O$  ou le ***n.o*** = +II.
- ◆ Le ***n.o*** de l'hydrogène dans les composés hydrogénés est égal à +I sauf dans les hydrures [ $LiH$ ;  $NaH$ ;  $KH$ ;  $\dots$ ] ou son ***n.o*** est -I

###### Remarque

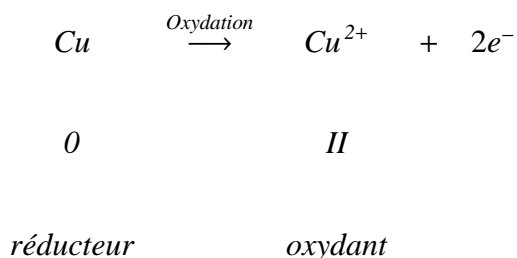
- ★ ***n.o***  $\in \mathbb{Z}^*$
- ★ Le ***n.o*** d'un élément chimique change d'une entité chimique à l'autre (dépend de l'entourage)

## 1.7.1.1.3 Applications

## 1.7.1.1.3.1 L'oxydo-réduction et le n.o



Le **n.o** passe de +II à 0 ( il diminue)



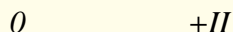
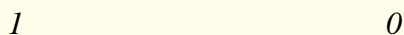
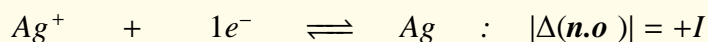
Le **n.o** passe de 0 à II ( il augmente)

#### DÉFINITIONS

- ◆ Un oxydant est une entité dont le **n.o** peut diminuer.
- ◆ Un réducteur est une entité dont le **n.o** peut augmenter.
- ◆ Une oxydation correspond à une augmentation du **n.o**.
- ◆ Une réduction correspond à une diminution du **n.o**.

#### Remarque

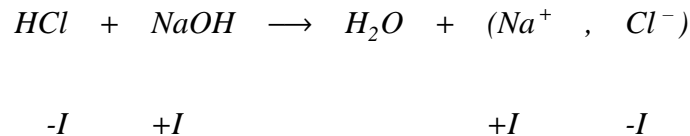
Soit l'exemple suivant :  $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$



- Le **n.o** de l'oxydant est supérieur à celui du réducteur.
- Pour chaque élément, la valeur absolue de la variation globale du **n.o** est égale au nombre d'électrons échangés.
- On a :  $2\Delta\mathbf{n.o}(\text{Ag}) + \Delta\mathbf{n.o}(\text{Cu}) = 0$

Dans une réaction redox, la somme algébrique des variations des **n.o** des éléments affectés de leur coefficients stœchiométrique est nulle

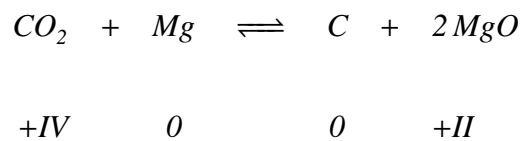
## 1.7.1.1.3.2 Identification d'une réaction



-Le n.o (Cl)=-I et reste -I.

-Le n.o (Na)=+I et reste +I.

pas de variation du n.o , par conséquent la réaction n'est pas une réaction redox (acidobasique).



-Variation du n.o donc la réaction est une réaction redox.

## 1.7.1.1.3.3 Équilibrage d'une équation redox

Pour cela :

- ◆ Bilan redox : calcul du n.o et déduire le nombre des électrons échangés.
- ◆ Bilan de charge (N.E) : utiliser  $\text{H}^+$  en milieu acide et  $\text{OH}^-$  en milieu basique.
- ◆ Bilan de matière : conservation de H et O par addition de  $\text{H}_2\text{O}$

## EXEMPLES

Équilibrer les demi-équations redox puis en déduire l'équation de la réaction :

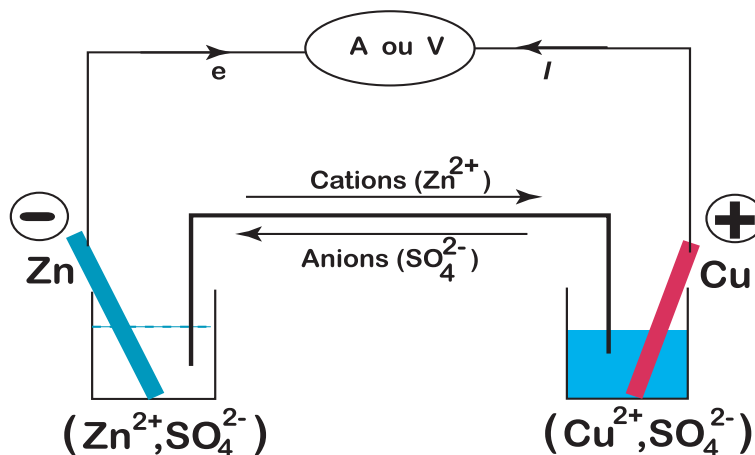
1.  $\text{ClO}_4^- + \text{I}^- \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HIO} + \text{Cl}^-$
2.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{CO}_2 + \text{HAsO}_2$
3.  $\text{CrO}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{Cr}^{3+} + \text{HCOOH}$
4.  $\text{NO}_3^- + \text{Al} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{NH}_3 + \text{Al}^{3+}$
5.  $\text{NO}_3^- + \text{S}^{2-} \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{NO}_2^- + \text{S}$
6.  $\text{BrO}_3^- + \text{I}_2 \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{IO}_3^- + \text{BrO}^-$
7.  $\text{IO}_3^- + \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{CrO}_4^{2-} + \text{I}^-$
8.  $\text{MnO}_4^- + \text{I}^- \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{IO}_3^- + \text{MnO}_4^{2-}$



- ◆ On appelle électrode un conducteur assurant la jonction entre la cellule (demi pile) et le circuit extérieur (lame de cuivre, zinc, fer, platine, graphite,.....).
- ◆ Une électrode siège d'une oxydation est dite anode.
- ◆ Une électrode siège d'une réduction est dite cathode.

### 1.7.2.2 Pile Daniell

La pile Daniell est constituée des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

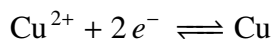


- Dans le compartiment du zinc on a :



C'est une oxydation et par conséquent l'électrode ( lame ) de zinc est une anode.

- Dans le compartiment du cuivre on a :

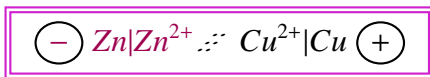


C'est une réduction et par conséquent l'électrode ( lame de cuivre est une cathode.

- L'équation bilan :



On symbolise la pile par :



## REMARQUES

En général on symbolise une pile électrochimique par :



◆ Le voltmètre mesure la force électromotrice de la pile

$$\Delta E = V_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - V_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$$

◆ L'ampèremètre mesure le courant de court-circuit .

◆ L'électrode de cuivre joue le rôle du pôle positif de la pile.

◆ Dans le compartiment du cuivre on aura un dépôt de cuivre sur la lame de cuivre (sa masse augmente)

◆ Dans le compartiment du zinc , on a dégradation de la lame du zinc (sa masse diminue)

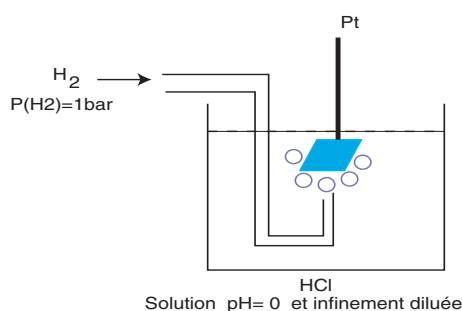
### 1.7.2.3 Potentiel de l'électrode

Puisque  $\Delta E$  représente la différence de potentiel entre les deux électrodes ,alors on définit le potentiel de l'électrode qu'on le note **E** ou  $\pi$  qui représente le potentiel de l'électrode par rapport à la solution.

### 1.7.2.4 Potentiel standard

Puisque le potentiel est définie à une constante additive près, alors pour le fixer on choisit une électrode qu'on lui attribue le potentiel nul dans les conditions standards ( $P = 1 \text{ Bar}$ ) :C'est l'électrode standard d'hydrogène ; Par conséquent

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ (V)}$$



La demi équation s'écrit :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$

Symbolisée par :  $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{H}_3\text{O}^+(1\text{mol L}^{-1})$

Son intérêt : référence électrique  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$

#### DÉFINITION

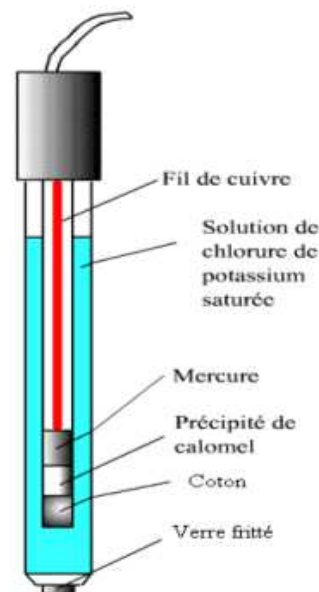
On appelle potentiel standard d'une électrode son potentiel par rapport à l'électrode standard d'hydrogène lorsque toutes les concentrations valent  $1\text{mol L}^{-1}$ , les pressions partielles des gaz valent  $1 \text{ Bar}$  ; on le note  $E^\circ$ .

Tableau des potentiels standard  $E^\circ$  à 298K

| Couple<br>(Red > H <sub>2</sub> O)                            | E°(V) | Couple                                                                                   | E°(V) | Couple<br>(Ox > H <sub>2</sub> O)                                          | E°(V) |
|---------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------|-------|
| Li <sup>+</sup> /Li <sub>(s)</sub>                            | -3,04 | Sn <sup>4+</sup> /Sn <sub>(s)</sub>                                                      | 0,05  | O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O                                           | 1,23  |
| Ba <sup>2+</sup> /Ba <sub>(s)</sub>                           | -2,92 | AgBr <sub>(s)</sub> /Ag <sub>(s)</sub>                                                   | 0,07  | MnO <sub>2(s)</sub> /Mn <sup>2+</sup>                                      | 1,23  |
| K <sup>+</sup> /K <sub>(s)</sub>                              | -2,92 | S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2+</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2+</sup> | 0,08  | HBrO/Br <sup>-</sup>                                                       | 1,34  |
| Cs <sup>+</sup> /Cs <sub>(s)</sub>                            | -2,92 | NiO <sub>(s)</sub> /Ni <sub>(s)</sub>                                                    | 0,12  | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>             | 1,36  |
| Ca <sup>2+</sup> /Ca <sub>(s)</sub>                           | -2,84 | CuCl <sub>(s)</sub> /Cu <sub>(s)</sub>                                                   | 0,12  | Cl <sub>2(aq)</sub> /Cl <sup>-</sup>                                       | 1,36  |
| Na <sup>+</sup> /Na <sub>(s)</sub>                            | -2,71 | Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>                                                       | 0,15  | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>                             | 1,39  |
| Mg <sup>2+</sup> /Mg <sub>(s)</sub>                           | -2,36 | Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>                                                        | 0,16  | Cl <sub>2(aq)</sub> /Cl <sup>-</sup>                                       | 1,39  |
| H <sub>2</sub> /H <sup>-</sup>                                | -2,25 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                            | 0,16  | HClO/Cl <sup>-</sup>                                                       | 1,50  |
| Be <sup>2+</sup> /Be <sub>(s)</sub>                           | -1,85 | S <sub>(s)</sub> /H <sub>2</sub> S <sub>(g)</sub>                                        | 0,17  | Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>                                         | 1,50  |
| Al <sup>3+</sup> /Al <sub>(s)</sub>                           | -1,66 | AgCl <sub>(s)</sub> /Ag <sub>(s)</sub>                                                   | 0,22  | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>                            | 1,51  |
| Mn <sup>2+</sup> /Mn <sub>(s)</sub>                           | -1,18 | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2(s)</sub> /Hg <sub>(t)</sub>                                    | 0,27  | Au <sup>3+</sup> /Au <sub>(s)</sub>                                        | 1,52  |
| Zn <sup>2+</sup> /Zn <sub>(s)</sub>                           | -0,76 | As <sup>3+</sup> /As <sub>(s)</sub>                                                      | 0,30  | HClO <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>                                         | 1,58  |
| CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | -0,48 | Cu <sup>2+</sup> /Cu <sub>(s)</sub>                                                      | 0,34  | HClO/Cl <sub>2(g)</sub>                                                    | 1,63  |
| S <sub>(s)</sub> /S <sup>2-</sup>                             | -0,45 | Cu <sup>+</sup> /Cu <sub>(s)</sub>                                                       | 0,52  | Au <sup>+</sup> /Au <sub>(s)</sub>                                         | 1,68  |
| Cd <sup>2+</sup> /Cd <sub>(s)</sub>                           | -0,40 | I <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sup>-</sup>                                              | 0,54  | Pb <sup>4+</sup> /Pb <sup>2+</sup>                                         | 1,69  |
| PbI <sub>2(s)</sub> /Pb <sub>(s)</sub>                        | -0,36 | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                            | 0,56  | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /MnO <sub>2(s)</sub>                         | 1,70  |
| Co <sup>2+</sup> /Co <sub>(s)</sub>                           | -0,28 | H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>                         | 0,56  | Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>                                         | 1,74  |
| PbCl <sub>2(s)</sub> /Pb <sub>(s)</sub>                       | -0,27 | Hg <sub>2</sub> SO <sub>4(s)</sub> /Hg <sub>(t)</sub>                                    | 0,61  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O                            | 1,76  |
| Ni <sup>2+</sup> /Ni <sub>(s)</sub>                           | -0,25 | I <sub>2(aq)</sub> /I <sup>-</sup>                                                       | 0,62  | Co <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>                                         | 1,84  |
| As <sub>(s)</sub> /AsH <sub>3(g)</sub>                        | -0,22 | Cu <sup>2+</sup> /CuBr <sub>(s)</sub>                                                    | 0,65  | S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1,96  |
| Sn <sup>2+</sup> /Sn <sub>(s)</sub>                           | -0,14 | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | 0,67  | O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>                                             | 2,07  |
| Pb <sup>2+</sup> /Pb <sub>(s)</sub>                           | -0,13 | O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                            | 0,69  | S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 2,08  |
| N <sub>2(g)</sub> /NH <sub>3(aq)</sub>                        | -0,09 | Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>                                                       | 0,77  | F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>                                             | 2,87  |
| Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>(s)</sub>                           | -0,06 | Ag <sup>+</sup> /Ag <sub>(s)</sub>                                                       | 0,80  | F <sub>2</sub> /HF                                                         | 3,05  |
| H <sub>2</sub> O/H <sub>2(g)</sub>                            | 0     | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> /Hg <sub>(t)</sub>                                         | 0,80  |                                                                            |       |
|                                                               |       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                               | 0,83  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>(t)</sub>                                                      | 0,85  |                                                                            |       |
|                                                               |       | HNO <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                           | 0,86  |                                                                            |       |
|                                                               |       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                               | 0,87  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                          | 0,91  |                                                                            |       |
|                                                               |       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /HNO <sub>2</sub>                                           | 0,94  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Pd <sup>2+</sup> /Pd <sub>(s)</sub>                                                      | 0,99  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Br <sub>2(aq)</sub> /Br <sup>-</sup>                                                     | 1,05  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Br <sub>2(l)</sub> /Br <sup>-</sup>                                                      | 1,06  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Pt <sup>4+</sup> /Pt <sub>(s)</sub>                                                      | 1,15  |                                                                            |       |
|                                                               |       | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /HClO <sub>2</sub>                                         | 1,18  |                                                                            |       |
|                                                               |       | IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sub>2(aq)</sub>                                         | 1,19  |                                                                            |       |
|                                                               |       | Pt <sup>2+</sup> /Pt <sub>(s)</sub>                                                      | 1,19  |                                                                            |       |
|                                                               |       | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                             | 1,20  |                                                                            |       |

### 1.7.2.5 Électrode de Calomel Saturé(E.C.S)(Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg)

L'électrode au calomel est l'électrode de référence la plus couramment utilisée. Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure I; Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de : Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>, KCl saturé. Le potentiel de cette électrode est : E° = 0,244 V à 25°C, dans KCl saturé. E° = 0,282 V dans KCl 1M. Et E° = 0,334 V dans KCl 0,1M. Cette électrode est utilisée comme électrode de référence pour les dosages pH-métriques et pour la plupart des dosages potentiométriques exceptés ceux où les ions chlorures seraient susceptibles de réagir avec un composé présent dans la solution, comme avec les ions Ag<sup>+</sup> avec lesquels les ions chlorures forment un précipité, AgCl, dans quel cas on utilisera une électrode au sulfate mercurieux.



L'équation s'écrit :  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}_{(l)} + 2 \text{Cl}^-$   
 Symbolisée par :  $\text{Pt}|\text{Hg}_{(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$

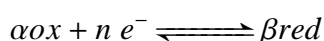
#### Remarque

Il existe autres électrodes :

- Électrode de verre (utilisé pour la mesure du pH)
- Électrode combiné
- L'électrode à chlorure d'argent
- Électrode du sulfate mercurieux

### 1.7.2.6 Formule de Nerst

Soit le couple ox/red du même couple :



Le potentiel **E** de cette électrode est donné par la formule de NERST.

$$\mathbf{E(ox/red) = E^o(ox/red) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a^\alpha(ox)}{a^\beta(red)}}$$

- T la température absolue (K).
- R la constante des gaz parfaits. (R = 8.314 JK<sup>-1</sup>mol L<sup>-1</sup>)
- $\mathcal{F} = N_A e = 96480 \text{ C mol L}^{-1}$  le Farad.
- n le nombre d'électrons échangés.
- a s'appelle l'activité qui représente pour :
- Gaz

$$\mathbf{a = P (pression)}$$

- La phase condensé pure sous 1 bar

$$\mathbf{a = 1}$$



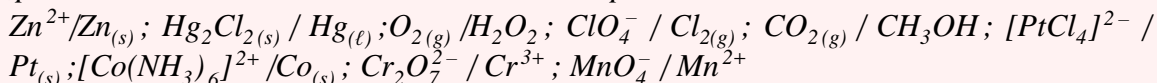
► Les solutés dilués (ioniques ou moléculaires) et sous un bar

$$a(\mathbf{X}) = [X]$$

#### ACTIVITÉ

##### Potentiel de NERST :

Écrire les demi équations électroniques pour les couples suivants en solution aqueuse ,puis en déduire les relations de NERST correspondantes :



#### ACTIVITÉ

##### Potentiel des électrodes

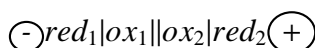
Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode E.S.H ,une électrode :

1. D'argent dans une solution de nitrate d'argent 0,1 M.
2. De Fer dans une solution de sulfate de fer (II) 0,01M.
3. De platine dans une solution contenant du sulfate de fer (II) 0,1 M et du chlorure de fer (III) 0,05 M.
4. De platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique 0,02 M dans laquelle on barbote du chlore sous une pression de 0,5 bar.

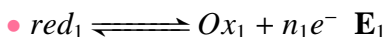
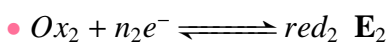
On donne  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ .

### 1.7.3 Prévion d'une réaction redox

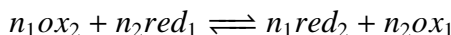
Soit la pile :



On a :



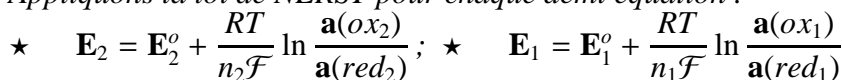
L'équation de la réaction :



Le quotient de la réaction  $Q_r$  est donné par :

$$Q_r = \frac{a^{n_2}(\text{ox}_1) a^{n_1}(\text{red}_2)}{a^{n_1}(\text{ox}_2) a^{n_2}(\text{red}_1)}$$

Appliquons la loi de NERST pour chaque demi équation :



On tire que :

$$E = E_2^\circ - E_1^\circ - \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln Q_r$$

On pose :

$$E^o = E_2^o - E_1^o$$

on conclut que

$$E = E^o - \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln Q_r$$

A l'équilibre (la pile ne débite aucun courant) alors  $E_2 = E_1$  et  $Q_r = K$  d'où :

$$E^o = \frac{RT}{n_1 n_2 \mathcal{F}} \ln K \implies \ln K = \frac{n_1 n_2 \mathcal{F} E^o}{RT}$$

Si  $T = 298K$  alors on aura

$$\log K = \frac{n_1 n_2 E^o}{0,06} \implies K = 10^{\frac{n_1 n_2 E^o}{0,06}}$$

### Conclusion:

Pour  $n_1 = n_2 = 1$  on a :

- ★ Si  $E^o = E_2^o - E_1^o > 0,25 \implies K > 1,5 \cdot 10^4$  : la réaction est quantitative dans le sens direct.
- ★ Si  $E^o = E_2^o - E_1^o < -0,25 \implies K < 10^{-4}$  : la réaction est quantitative dans le sens indirect.
- ★ Si  $-0,25 < E^o = E_2^o - E_1^o < 0,25 \implies$  équilibre.

## 1.8 DIAGRAMME E-pH

Ces diagrammes, appelés diagrammes de Pourbaix, permettent de représenter dans un plan **E-pH** les domaines de prédominance ou existence des différentes formes redox d'un élément, permettant ainsi une prévision qualitative de réactions redox dans différents domaines de **pH**.

### 1.8.1 E – pH DE L'EAU

On suppose que  $H_2$  et  $O_2$  sont dans leur état standard  $P = 1$  bar.

1  $\triangleright$  Pour le couple ( $H^+/H_2$ )



$$E = E_o + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \implies E(H^+/H_2) = 0,06 \log [H^+]$$

$$E(H^+/H_2) = -0,06pH$$

C'est une droite de pente (-0,06)

2  $\triangleright$  Pour le couple ( $O_2/H_2O$ )

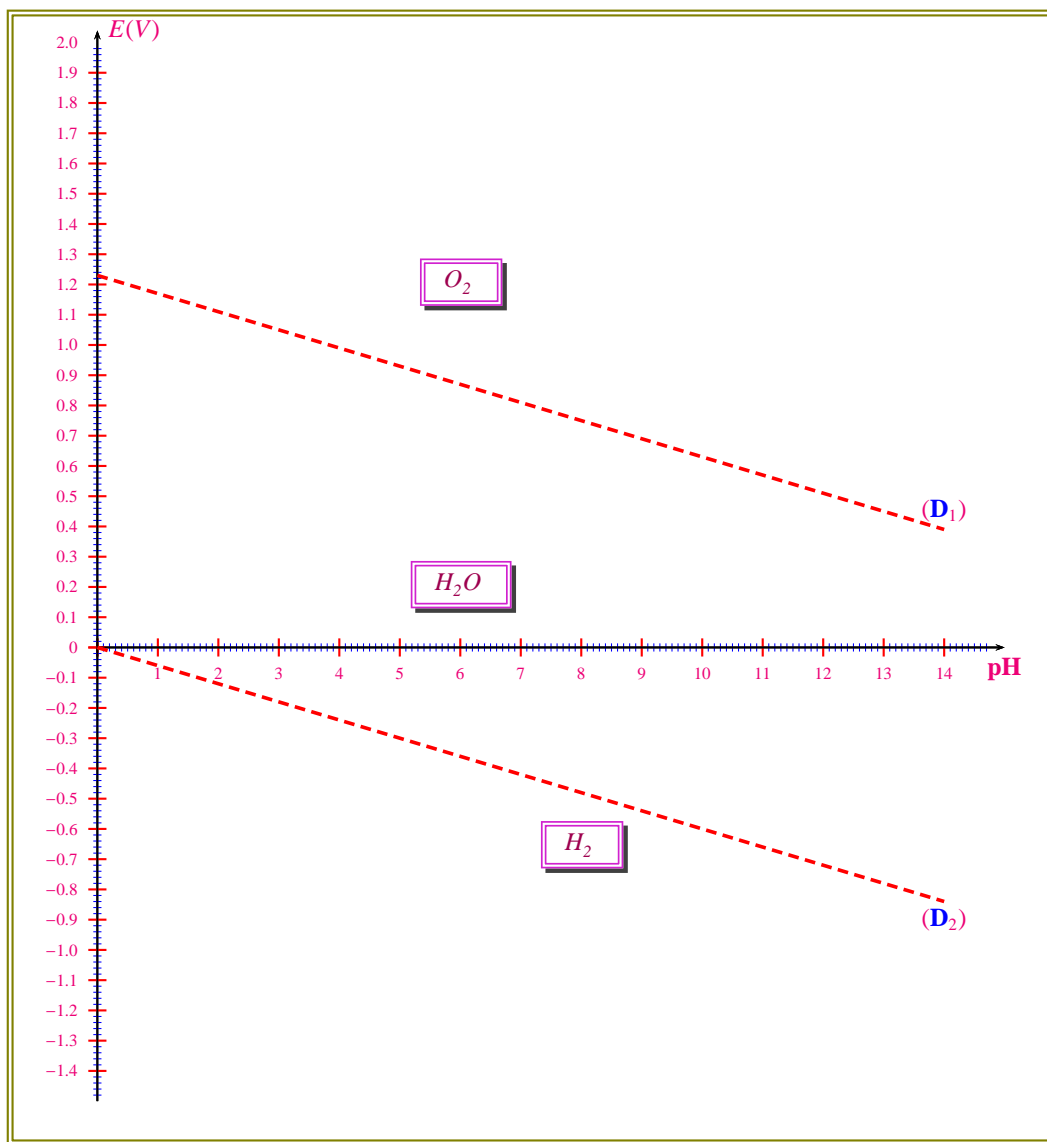


$$E = E_o + \frac{0,06}{4} \log([H^+]^4 * P_{O_2}) \Rightarrow E(O_2/H_2O) = 1,23 + 0,06 \log[H^+]$$

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06pH$$

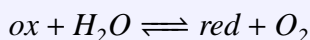
C'est une droite de pente (-0,06)

Représentation graphique :

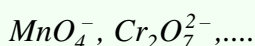


**Conclusion:**

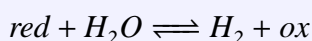
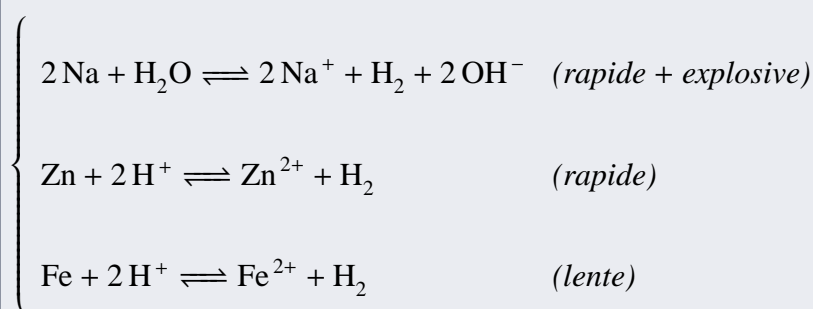
1. Les droites  $D_1$  et  $D_2$  délimitent le domaine de stabilité de l'eau thermodynamique.
2. Pour les oxydants ayant  $E > E_{D_1}$  ne peuvent pas exister thermodynamiquement en solution aqueuse car :



Mais en pratique , ils existent des oxydants qui sont stables dans l'eau car leur **cinétique est faible**

**Exemple**

3. Pour les réducteurs  $E < E_{D_2}$  ne peuvent pas exister thermodynamiquement en solution aqueuse car :

**EXEMPLES****1.8.2 E – pH DU FER**

Vue son importance dans l'industrie .

On s'intéresse au **n.o** ,0 ; II et III.

- ▶ **n.o** = 0 :  $Fe(s)$
- ▶ **n.o** =II :  $Fe^{2+}$  et  $Fe(OH)_2$
- ▶ **n.o** =III :  $Fe^{3+}$  et  $Fe(OH)_3$

**Données :**

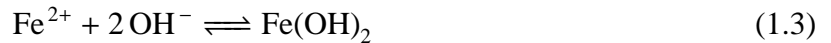
- ◆  $K_{s2} = [Fe_2^+][OH^-]^2 = 10^{-15}$
- ◆  $K_{s3} = [Fe_3^+][OH^-]^3 = 10^{-38}$
- ◆  $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44(V)$
- ◆  $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77(V)$

Puisque on a des précipités on utilise la convention (1) avec une concentration arbitraire  $c = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

### 1.8.2.1 Frontière de pH

① *n.o* (II)

► Apparition de  $Fe(OH)_2$



$$K_{s2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[Fe^{2+}]}}$$

Par conséquent

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log \frac{K_{s2}}{c} \xrightarrow{A.N} \text{pH} = 7,5$$

② *n.o* (III)

★ Apparition de  $Fe(OH)_3$

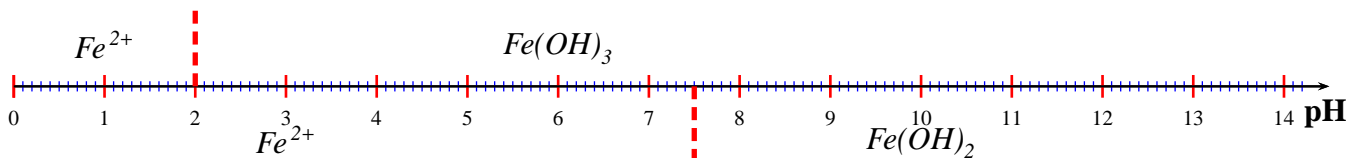


$$\text{On a : } K_{s3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s3}}{[Fe^{3+}]}}$$

Par conséquent

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_{s3}}{c} \xrightarrow{A.N} \text{pH} = 2$$

D'où le diagramme :



### 1.8.2.2 L'étude des frontière $E = f(\text{pH})$

► II/0

◆ pH < 7,5



$$E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log [Fe^{2+}] \xrightarrow{A.N} E(\text{pH} < 7,5) = -0,5 \text{ V}$$

◆ pH > 7,5

$$E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + 0,03 \log \frac{K_{s2}}{[OH^-]^2} \Rightarrow E = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) - 0,03 \text{p}K_{s2} + 0,06(\text{p}K_e - \text{pH})$$

Ce qui donne

$$E(\text{pH} > 7,5) = -0,05 - 0,06 \text{pH} \text{ (V)}$$

**Remarque**

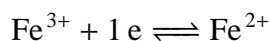
Comparons  $E(\text{pH} = 7,5^-)$  et  $E(\text{pH} = 7,5^+)$

- Pour  $\text{pH} < 7,5$  on a :  $E(\text{pH} = 7,5^-) = -0,5$ .
- Pour  $\text{pH} > 7,5$  on a :

$$E(\text{pH} > 7,5) = -0,05 - 0,06\text{pH} \xrightarrow{\text{A.N}} E(7,5^+) = -0,5$$

**Conclusion:**

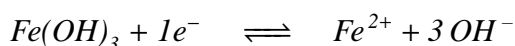
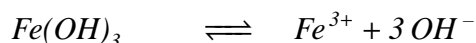
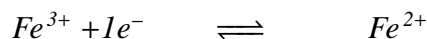
*Le potentiel E est une fonction continue du pH*

▶ III/II♦ pH < 2

La formule de Nerst donne :  $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$  (convention (1))

A.N :

$$E(\text{pH} < 2) = 0,77 \text{ (V)}$$

♦ 2 < pH < 7,5

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{K_{s3}}{[\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,06\text{p}K_{s3} - 0,18(\text{pH} - \text{p}K_e) - 0,06 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

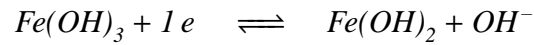
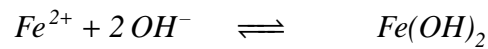
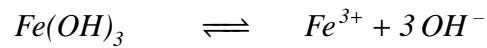
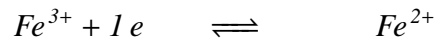
A.N

$$E(2 < \text{pH} < 7,5) = 1,13 - 0,18\text{pH} \text{ (V)}$$

**Conclusion:**

*On vérifie bien que E est continue en fonction du pH*

♦ 7,5 < pH



$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \implies E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06 \log \frac{\frac{K_{s3}}{[OH^-]^3}}{\frac{K_{s2}}{[OH^-]^2}}$$

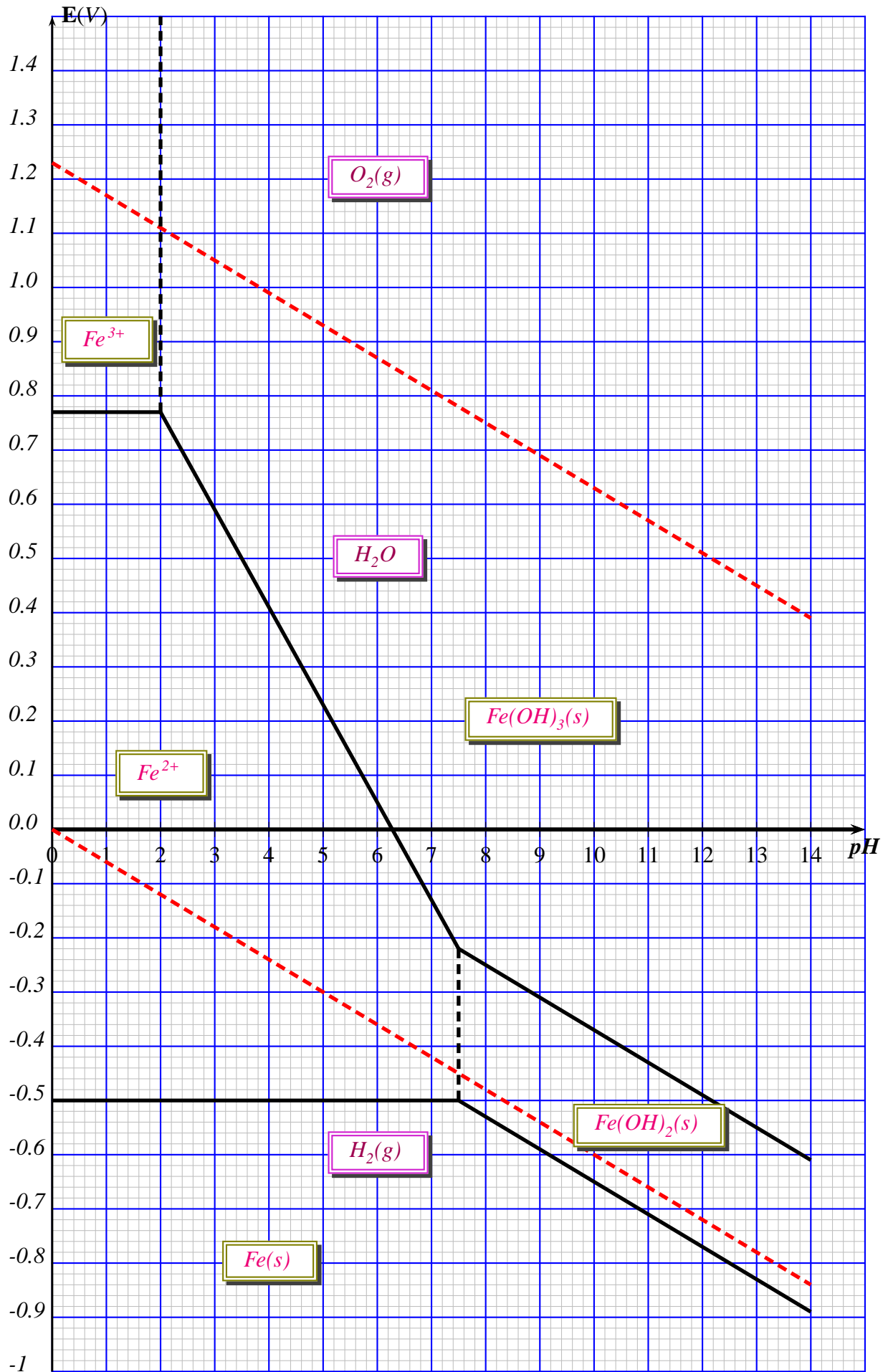
$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06(pK_{s2} - pK_{s3}) + 0,06(14 - pH)$$

A.N

$$E(7,5 < pH) = 0,23 - 0,06pH (V)$$

ON VÉRIFIE BIEN QUE E EST CONTINUE EN  $pH = 7,5$

### 1.8.2.3 Trace du diagramme





**Remarque**

*On retient que le potentiel E est une fonction continue de pH*

**Conséquences**

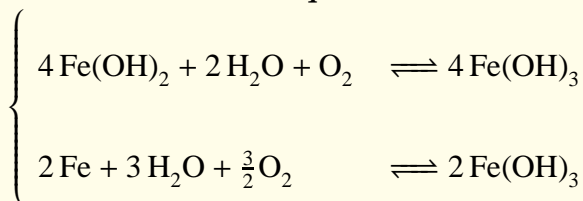
1. Le fer (II) oxydant du couple II/0 et réducteur du couple III/II a un domaine de prédominance parfaitement défini : il ne se dismute pas.
2. Le fer (0) et le fer (III) ayant des domaines disjoints : ils ne peuvent pas coexister en même temps



3.
  - Pour une eau désoxygénée ( L'oxygène est chassé par la chaleur) le fer (II) et le fer (III) sont stables en solution aqueuse ( pas de réaction)
  - Le fer (0) est instable en solution aqueuse surtout en milieu acide ( $\Delta E$  est importante)

**Corrosion du fer**

- En milieu basique  $\Delta E$  est très faible : on dit que le fer (0) est métastable
4. Dans une eau aérée ( l'existence de l'oxygène dissoute dans l'eau ) seul le fer (III) est stable en solution aqueuse :

**Remarque importante**

Cette remarque est très valable lorsque on s'intéresse uniquement à la valeur de la pente : *Quelque soit la nature du milieu( acide ou base) on équilibre la demi-équation électronique uniquement avec  $\text{H}^+$*  .

Soit la réaction :  $\alpha \text{ox} + n e^- + p \text{H}^+ \rightleftharpoons \beta \text{red}$  avec  $p$  représente le nombre de  $\text{H}^+$  échangés la formule de Nerst donne :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a^\alpha(\text{ox})[\text{H}^+]^p}{a^\beta(\text{red})} \implies E = \text{cte} - \frac{0,06p}{n} \text{pH}$$

Donc la pente vaut :

$$\text{pente} = \pm \frac{0,06p}{n}$$

(-) si  $\text{H}^+$  à coté de l'oxydant.

(+) si  $\text{H}^+$  à coté du réducteur.

